

Request Form for Translation

Translation Branch
The world of foreign prior art to you.

U. S. Serial No. : 09/902,064
Requester's Name: Peter Szekely
Phone No. : 308-2460
Fax No. : _____
Office Location: CPB 4013
Art Unit/Org. : 1714
Group Director: Stone
Is this for Board of Patent Appeals? No

PTO 2003-3166

S.T.I.C. Translations Branch

Searching

Foreign Patents

Date of Request: 4/29/03
Date Needed By: 6/18/03
(Please do not write ASAP-indicate a specific date)

Phone: 308-0881
Fax: 308-0989
Location: Crystal Plaza 3/4
Room 2C01

SPE Signature Required for RUSH: _____

Document Identification (Select One):

** (Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form) **

1. Y Patent Document No. 54-31421
Language Japanese
Country Code JP
Publication Date 3/8/79
No. of Pages _____ (filled by STIC)

2. _____ Article Author _____
Language _____
Country _____

3. _____ Other Type of Document _____
Country _____
Language _____

Document Delivery (Select Preference):

☐ Delivery to nearest EIC/Office Date: _____ (STIC Only)
☒ Call for Pick-up Date: _____ (STIC Only)
☐ Fax Back Date: _____ (STIC Only)

STIC USE ONLY

Copv/Search
Processor: _____
Date assigned: _____
Date filled: _____
Equivalent found: _____ (Yes/No)

Doc. No.: _____
Country: _____

Remarks: _____

Translation

Date logged in: 4/29/03
PTO estimated words: 2000
Number of pages: 15
In-House Translation Available: _____
In-House: _____ Contractor: _____
Translator: _____ Name: _____
Assigned: _____ Priority: 5
Returned: _____ Sent: 4/29/03
Returned: 5/1/03

To assist us in providing the most cost effective service, please answer these questions:

Will you accept an English Language Equivalent?

Y (Yes/No)

Will you accept an English abstract?

N (Yes/No)

Would you like a consultation with a translator to review the document prior to having a complete written translation?

N (Yes/No)

PTO 03-3166

CY=JP DATE=19790308 KIND=A
PN=54-031421

METHOD FOR MANUFACTURING FIBER-REINFORCED CEMENT PLATE
[SEN'I HOKYO SEMENTO NO SEIZO HOHO]

Nobuo Inui, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Washington, D.C. May 2003

Translated by: FLS, Inc.

PUBLICATION COUNTRY	(10): JP
DOCUMENT NUMBER	(11): 61088134
DOCUMENT KIND	(12): A
PUBLICATION DATE	(43): 19790308
PUBLICATION DATE	(45):
APPLICATION NUMBER	(21): 52022389
APPLICATION DATE	(22): 19770301
ADDITION TO	(61):
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51):
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52): B28B 1/52; B29J 5/00
PRIORITY COUNTRY	(33):
PRIORITY NUMBER	(31):
PRIORITY DATE	(32):
INVENTOR	(72): INUI; NOBUO, ET AL.
APPLICANT	(71): KUBOTA LTD.
TITLE	(54): METHOD FOR MANUFACTURING FIBER- REINFORCED CEMENT PLATE
FOREIGN TITLE	[54A]: SEN'I HOKYO SEMENTO ITA NO SEIJO HOHO

1. Title of the Invention

Method for Manufacturing Fiber-Reinforced Cement Plate

2. Claim(s)

(1) A method for manufacturing a fiber-reinforced cement plate characterized by making a raw material slurry, containing, of the total content, 3 to 10 wt.%, and preferably, 6 to 8 wt.% asbestos, 0 to 7 wt.%, and preferably 4 to 6 wt.% pulp (with the total amount of the pulp and asbestos being 10 wt.% or more of the total content), 0.5 to 2 wt.% high tensile strength organic synthetic fibers with a tensile strength of 9 g/dr or higher and a coefficient of extension of 5 to 10%, and a balance of cement.

(2) The method for manufacturing a fiber-reinforced cement plate of claim 1 wherein the fineness of the high tensile strength organic synthetic fibers is 15 to 25 denier.

(3) The method for manufacturing a fiber-reinforced cement plate of claim 1 or 2 wherein the length of the high tensile strength organic synthetic fibers is 5 to 25 mm.

(4) The method for manufacturing a fiber-reinforced cement plate of any of Claims 1 to 3 wherein the slurry is obtained by mixing and agitating the asbestos and high tensile strength organic synthetic fibers in advance and then mixing and agitating this with the pulp, cement and water.

(5) The method for manufacturing a fiber-reinforced cement plate of Claim 4 wherein the mixing and agitating of the asbestos and high tensile

* Number in margin indicates pagination in the foreign text.

strength organic synthetic fibers is performed with willow.

(6) The method for manufacturing a fiber-reinforced cement plate of any of Claims 1 to 5 wherein the cement is a mixture of an expander mixed with an equal amount of Portland cement or less.

3. Detailed Specifications

This present invention relates to a method for manufacturing a cement plate reinforced with organic synthetic fibers.

As is well known, cement moldings are poor in tensile strength and impact strength; hence, it is necessary to reinforce them with fibers when they are used as plates for construction.

A typical fiber-reinforced cement plate is an asbestos fiber-reinforced cement plate. Class 4, 5 and 6 asbestos are used for the asbestos in this asbestos fiber-reinforced cement plate, and the amount added 118 thereof is 15 to 25% of the total amount. The bending strength of the asbestos fiber-reinforced cement plate corresponding to this added amount is 200 to 300 kg/cm².

Incidentally, the majority of the domestic demand for asbestos is dependent on imports. However, the availability of asbestos has become noticeably difficult recently as worldwide asbestos sources are being exhausted. The status quo is that reinforcing fibers are in demand to take the place of asbestos fibers because the mechanical strength of asbestos fibers is not that superior, etc.

It has been known in the past that cement products were reinforced with synthetic fibers. But these synthetic fibers were mostly helpful for preventing hairline cracks in the cement molding. It has been clearly

proven experimentally that they do not serve to improve the bending strength of cement moldings.

As a rule, the mechanism for strengthening cement moldings with fibers cannot be discussed unconditionally, but it can be explained roughly as follows.

Now when a tensile force acts on fiber-reinforced cement material, the majority of the tensile force thereof is shared by the fibers. In this case, if the cross section of the fibers is S_1 , the Young's modulus of the fibers is E_1 , the section of the cement matrix is S_2 , the Young's modulus of the cement is E_2 , and the tensile force is F , the tensile force X acting on the fibers is:

$$X = F \left\{ \frac{1}{\frac{S_2 E_2}{S_1 E_1} + 1} \right\} \quad \text{--- ①}$$

The smaller the ratio E_2/E_1 of the Young's modulus of the fibers and the cement, the larger the distribution rate of the tensile force on the fibers may be.

If the tensile force is shared by the fibers, as described above, the tensile force thereof acts as a shear force in the interface between the fibers and the cement. In this case, if the tensile stress acting on the fibers is δ , the shear stress acting on the interface between the fibers and the cement is τ , the fiber diameter is d , and the fiber length is l , then:

$$\pi d l \tau = \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 \delta$$

and thus

$$\delta = \frac{4 \ell \tau}{d} \quad \text{--- 2}$$

According to Equation 2, the shear stress can be sufficiently reduced in the interface between the cement and the fibers if the fiber length ℓ is long enough even if the tensile stress δ of the fibers reaches the breaking strength. Therefore, the shear fracture may be prevented in this interface and the tensile strength of the fiber-reinforced cement plate may be improved over that of the fibers.

The reason the mechanism for reinforcing the tensile strength of a cement material by fibers does not improve the bending strength much, even when synthetic fibers are added to the cement material according to the explanation given above, is thought to be because the ratio E_f/E_c of the Young's moduli of the fibers and the cement in Equation 1 is small, and not enough tensile force can be shared by the fibers.

A fiber-reinforced cement plate that uses glass fibers as the reinforcing fibers as well as vinylon fibers having a fineness of 5 to 100 denier and a fiber length of 4 to 40 mm is disclosed in Tokkai No. 49-104917.

However, the bending strength is no more than 260 kg/cm² when there are 5 parts by weight of vinylon fibers, 5 parts by weight of glass fibers, 90 parts by weight of cement in this fiber-reinforced cement plate.

If the ratio E_f/E_c of the composite Young's modulus E_2 of the glass fibers and the cement and the Young's modulus E_1 of the vinylon fibers is thought to be substantially high for this fiber-reinforced cement plate and considered according to Equation 1, an action for sharing the tension by the vinylon fibers cannot be anticipated at all. That is, the action

of the vinylon fibers as reinforcing fibers is not manifested at all.

Moreover, the above-mentioned fiber-reinforced cement plate disclosed in Tokkai No. 49-104917 is manufactured by mixing and kneading the glass fibers, vinylon fibers and cement with water, pouring this mixture into a wooden mold, and curing it in air under compression.

In the manufacture of organic synthetic fiber-reinforced cement plates, it is wise to use existing sheetmaking devices which are used in the manufacture of the asbestos-reinforced cement plates from the standpoint of equipment expenses. In this case, there are problems peculiar to sheetmaking methods when organic synthetic fibers are mixed in place of asbestos fibers, such as the problem of aggregation and the problem 119 of scooping up organic synthetic fibers. There are various problems in the manufacture of the fiber-reinforced cement plate disclosed in Tokkai No. 49-104917 by a sheetmaking method.

However, as a result of mixing and agitating special vinylon fibers, which are high tensile strength organic synthetic fibers with a fineness of 15 to 25 denier, a coefficient of extension of 5 to 10%, and a tensile strength of 9 to 12 g/dr, asbestos and water, making sheeting from this, and curing this sheetmaking material outdoors, the inventors of the present invention were able to obtain a fiber-reinforced cement plate with a bending strength of 300 kg/cm² or higher by suitably selecting the compounding ratio of the asbestos, organic synthetic fibers and cement.

For example, as a result of making a 6.0 mm thick sheet from an 8% concentrated slurry comprising raw materials, i.e., 10 wt.-% of 10 mm long high tensile strength organic synthetic fibers with a 15 denier fineness,

10 wt.% of asbestos and 89 wt.% of cement by means of an ordinary wet machine, subjecting this original plate for sheetmaking to compression molding for 3 minutes at 80 kg/cm^2 , and curing it outdoors, the bending strength on the 7th and 14th day after the start of curing was 310 kg/cm^2 and 360 kg/cm^2 , respectively.

The ratio E_2/E_1 of the composite Young's modulus E_2 of the glass fibers and the cement and the Young's modulus E_1 of the vinylon fibers in a prototype of the above-mentioned fiber-reinforced cement plate developed by the inventors of the present invention is small, and as seen by Equation 1, the tensile force shared by the high tensile strength organic synthetic fibers would be high. Therefore, the high tensile strength organic synthetic fibers act effectively as a reinforcing member. The above-mentioned superior bending strength is considered to be manifested as a result of this.

The method for manufacturing the fiber-reinforced cement plate pertaining to the present invention was explained on the basis of experimental findings in which an organic synthetic fiber-reinforced cement plate having a superior bending strength, as described above, and also superior impact resistance performance and high deflection may be obtained if the aforementioned organic synthetic fibers, such as special vinylon fibers, and asbestos fibers are combined at a specific ratio and subjected to sheetmaking. This is a method which eliminates the described problems of the organic synthetic fibers at the time of sheetmaking, and at the same time, is capable of industrially producing an organic synthetic fiber-reinforced cement plate having superior bending strength and impact

resistance and a high deflection.

That is, the method for manufacturing a fiber-reinforced cement plate pertaining to the present invention is a method characterized by making a raw material slurry, containing, of the total content, 3 to 10 wt.%, and preferably, 6 to 8 wt.% asbestos, 0 to 7 wt.%, and preferably 4 to 6 wt.% pulp (with the total amount of the pulp and asbestos being 10 wt.% or more of the total content), 0.5 to 2 wt.% high tensile strength organic synthetic fibers with a tensile strength of 9 g/dr or higher and a coefficient of extension of 5 to 10%, and a balance of cement.

The fineness and length of the high tensile strength organic synthetic fibers used in the present invention are 2 to 25 denier and 2 to 25 mm, respectively.

It is unfavorable if the fineness is greater than 25 denier because the elongation becomes high, the aforementioned Young's modulus becomes small, and the degree of sharing of the tensile force by the organic synthetic fibers, which was explained according to the described Equation 1. If the fineness is less than 2 denier, the yield point of the organic synthetic fibers is reduced and the tensile strength is poor.

Moreover, it is unfavorable if the fiber length is less than 5 mm because the tensile stress acting on the fibers explained according to described Equation 2 previously may not be high enough. If it is higher than 25 mm, aggregation of the organic synthetic fibers which will be described later becomes marked, which is unfavorable for mixing organic synthetic fibers in a short length of time.

The above-mentioned ratio of the organic synthetic fibers, asbestos, pulp and cement is selected so that a bending strength of 200 to 300 kg/cm can be ensured for the fiber-reinforced cement plate to be obtained in the end.

This bending strength varies due to many factors, such as the mechanical properties, length, and fineness of the organic synthetic fibers, the composite mechanical properties of the asbestos, pulp and cement, etc., as interpreted from the described Equations 1 and 2 previously.

The reason for adding the pulp, as needed, in the present invention is to distribute the sawing and nailing properties, etc. The reason for limiting the amount of pulp added to 7 wt.% or less is because the 120 bending strength is reduced if it is 7 wt.% or less.

The reason for limiting the amount of the asbestos added to 3 to 10 wt.% and the amount of the organic synthetic fibers added to 0.5 to 2 wt.% is to ensure a bending strength of 250 to 300 kg/cm. If the amount of asbestos is less than 3 wt.% and the amount of organic synthetic fibers is less than 0.5 wt.%, this strength cannot be ensured. If the amount of organic synthetic fibers is higher than 2 wt.% and that of asbestos is higher than 10 wt.%, the bending strength is higher than 300 kg/cm.

The reason for limiting the total amount of the asbestos and pulp to 10 wt.% or higher is to increase the scooping up rate of the solid content besides the cement and ensure dispersibility of the organic synthetic fibers. Furthermore, the concentration of filtered water is reduced and also the sheetmaking property is excellent if 0.003 to 0.06% of an organic polymer flocculant is added, with respect to the solid.

In the present invention, it is preferable to charge the willow with the organic synthetic fibers while the asbestos is subjected to fiberizing with the willow, and mix and agitate the asbestos and organic synthetic fibers in advance. Hence, the organic synthetic fibers can be dispersed uniformly by shortening the agitation time when the slurry is mixed and agitated.

In the present invention, a cement in which an equal wt.% or less of expander, such as silica sand, is mixed with Portland cement can be used as the cement. By using a natural or man-made lightweight aggregate, such as Shirasu balloons, lapilli, and expanded clay ["clay" misspelled in source], the processability, such as sawing and nailing, is improved. Hence, lower cement costs can be planned, and a reduction in the bending strength can be halted within 8% as compared to when only Portland cement is contained.

In the present invention, special advantages from using the organic synthetic fibers as the reinforcing fibers can be cited. Although chemical bonding between the glass fibers and the matrix cannot be avoided and the deflection of the plate material becomes small when glass fibers or the like, which are inorganic fibers, are used, the chemical bonding mentioned above does not occur and the deflection is reduced remarkably in the case of organic synthetic fibers.

The practical examples of the present invention are explained next.

A basic method used in each practical example is as follows.

A slurry of a prescribed concentration is obtained by mixing and agitating the high tensile strength vinylon fibers and asbestos fibers.

and then this mixture is mixed with the pulp and cement and agitated with a prescribed amount of water in a pulper. This slurry is supplied to the vat of a wet machine, subjected to sheetmaking through a 60 mesh round sieve cylinder, the thin sheet-making film is transported on a felt belt and the thin film on the felt belt is taken up by a making roll. The thickness of the thin sheet-making film is 0.5 mm. The moisture content of the thin film thereof is adjusted to 25% by suction on the front side of the making roll. If the taking-up thickness of the making roll reaches 6 mm, the taken-up material is cut open and peeled from the making roll, and press-molded at an average pressure of 80 kg/cm². The molding is cured spontaneously by outdoor exposure.

Practical Example 1.

A 5% concentrated slurry comprising 0.6 wt.% of high tensile strength vinylon fibers (length: 10 mm, fineness: 15 dr; trade name: VPM 150 2×10 mm and available from Kuraray Co., Ltd.), 0.8 wt.% of regenerated pulp, 10 wt.% of asbestos (class 6 chrysotile asbestos according to the criteria of JIS-A-5403), and 87.9% of cement (Portland cement according to the criteria of JIS-R-5210) was produced in a standard method and this was made into sheeting in a standard method.

Practical Example 2.

A 9% concentrated slurry comprising 1.0 wt.% of high tensile strength vinylon fibers (length: 10 mm, fineness: 20 dr; trade name: KB20 and available from Kuraray Co., Ltd.), 5.0 wt.% of the above-mentioned regenerated pulp, 7.0 wt.% of the above-mentioned asbestos, and 87% of the above-mentioned cement was produced in a standard method and this was made into sheeting

in a standard method.

Practical Example 3.

A 5% concentrated slurry comprising 1.0 wt.% high tensile strength vinylon fibers (length: 10 mm, fineness: 15 dr; trade name: VF1203-2 and available from Kuraray Co., Ltd.), 5.0 wt.% of the above-mentioned regenerated pulp, 7.0 wt.% of the above-mentioned asbestos, and 87% of cement (47 wt.% of Portland cement and 40 wt.% of silica sand) was produced in a standard method and this was made into sheeting in a standard method.

No aggregation of the high tensile vinylon fibers was seen while mixing and agitating the slurry in any of the above-mentioned practical examples. Moreover, the concentration of the filtered water was 0.7% or less in any of the practical examples, and the sheetmaking efficiency also was excellent.

The original plates obtained in the practical examples 1 to 3 were cured spontaneously by exposure outdoors, and as a result of 121 measuring the bending strength, deflection and Charpy impact on the 4th, 7th and 14th day as well as 1 month after curing started, the values were as given below.

	Bending Strength (kg/cm ²)			
	Day 4	Day 7	Day 14	1 month
Practical Example Product 1	310	330	310	280
Practical Example Product 2	270	280	270	260
Practical Example Product 3	270	260	260	270

	Charpy Impact (kg-cm/cm ²)			
	Day 4	Day 7	Day 14	1 month
Practical Example Product 1	6.0	6.1	5.7	5.5
Practical Example Product 2	8.3	8.4	7.8	7.5
Practical Example Product 3	7.0	7.0	6.9	6.8

	Deflection mm (provided the span is 40 cm)			
	Day 4	Day 7	Day 14	1 month
Practical Example Product 1	17.3	17.9	17.2	16.8
Practical Example Product 2	12.0	11.3	11.1	11.0
Practical Example Product 3	20.1	16.4	15.9	14.8

As seen from the above-mentioned value, according to the present invention, organic synthetic fiber-reinforced cement plates with bending strengths of 250 to 300 kg/cm² and high impact resistance can be manufactured industrially by an existing sheetmaking device.

WEST**Search Results - Record(s) 1 through 1 of 1 returned.**

1. Document ID: JP 54031421 A JP 85031785 B

L1: Entry 1 of 1

File: DWPI

Mar 8, 1979

DERWENT-ACC-NO: 1979-30354B

DERWENT-WEEK: 197916

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Synthetic fibre reinforced cement plate contg. asbestos - used as high-impact resistant building material

PRIORITY-DATA: 1977JP-0022389 (March 1, 1977)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 54031421 A	March 8, 1979		000	
JP 85031785 B	July 24, 1985		000	

INT-CL (IPC): B28B 1/52; B29J 5/00; C04B 16/06; C04B 28/04

**Terms****Documents**

jp-54031421-\$.did.

1

Display Format: [Previous Page](#)[Next Page](#)

⑨日本国特許庁

⑩特許出願公開

公開特許公報

昭54—31421

⑪Int. Cl.²
B 28 B 1/52
B 29 J 5/00

識別記号

⑫日本分類
22 C 42
25(1) F 9

庁内整理番号
7310-4G
6457-2B

⑬公開 昭和54年(1979)3月8日

発明の数 1
審査請求 有

(全 6 頁)

⑭繊維補強セメント板の製造方法

⑮発明者 寺本博

大阪市浪速区船出町2丁目22番
地 久保田鉄工株式会社内

⑯特 願 昭52—22389

⑰出 願 昭52(1977)3月1日

⑱出 願 人 久保田鉄工株式会社

⑲発明者 乾修郎

大阪市浪速区船出町2丁目22番
地 久保田鉄工株式会社内

大阪市浪速区船出町2丁目22番
地

⑳代理人 弁理士 清水実

PTO 2003-3166

S.T.I.C. Translations Branch

明 細 書

1. 発明の名称 繊維補強セメント板の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 石綿が全量中3～10重量%好ましくは6～8重量%、バンプが無添加もしくは全量中7重量%以下好ましくは4～6重量%で、かつバンプと石綿の合計量が全量中10重量%以上、引張り強度が9 g/d r以上で伸び率が5～10%である高抗張力有機合成繊維が全量中0.5～2重量%、残部がセメントである原料のスラリーを抄造することを特徴とする繊維補強セメント板の製造方法。

(2) 高抗張力有機合成繊維の繊維度が15～25デニールである特許請求の範囲第1項記載の繊維補強セメント板の製造方法。

(3) 高抗張力有機合成繊維の長さが5～25mmである特許請求の範囲第1項または第2項記載の繊維補強セメント板の製造方法。

(4) 石綿と高抗張力有機合成繊維とを予め混合攪拌し、これをバンプ、セメント並びに水とを

混合攪拌してスラリーを得る特許請求の範囲第1項乃至第3項いずれか記載の繊維補強セメント板の製造方法。

(5) 石綿と高抗張力有機合成繊維との混合攪拌をウイローで行う特許請求の範囲第4項記載の繊維補強セメント板の製造方法。

(6) セメントが、ポルトランドセメントに増量材をポルトランドセメントと同重量以下混合された混合物である特許請求の範囲第1項乃至第5項記載のいずれかの繊維補強セメント板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は有機合成繊維で補強したセメント板の製造方法に関するものである。

周知の通り、セメント成形品は、引張り強度、衝撃強度に劣るため、建築用板として使用する場合は繊維で補強する必要がある。

この繊維補強セメント板の代表的なものは、石綿繊維補強セメント板であり、この石綿繊維補強セメント板の石綿には、4、5、6クラス

の石綿が使用され、その添加量は全重量に対して15~35%である。この添加量に対応する石綿繊維補強セメント板の曲げ強度は200~300 kg/cm^2 である。

ところで、国内における石綿の需要の大部分は輸入に依存している。而るに、近來においては、世界的に石綿資源が枯渇しつつあり、石綿の入手難が顕著化している。かかる現状と、石綿繊維の機械的強度がそれほど優秀でないこと等の事由により、石綿繊維に代る補強繊維が求められている。

従来、セメント製品を合成繊維で補強することが知られているが、殆どの合成繊維はセメント成形品のヘアークラックの防止に有用なだけであり、セメント成形品の曲げ強度の向上にはさして寄与しないことが実験的に明らかにされている。

繊維によるセメント成形品の補強のメカニズムについては、一概には論じることができないが、概ね次のように説明することができる。

$$\delta = \frac{4 \ell \tau}{d} \quad \text{--- ②}$$

である。

第2式より、繊維の引張り応力 δ が破断応力に達しても、繊維長 ℓ を充分に長くすればセメントと繊維との界面でのせん断応力は充分に小さくでき、従つて、この界面でのせん断破断は防止でき、繊維補強セメント板の引張り強度を繊維の引張り強度にまで向上できる。

繊維によるセメント体の引張り強度の補強メカニズムは、概略的には、上記のように説明でき、合成繊維をセメント体に添加しても、さしたる曲げ強度の向上が叶えられない理由は、第1式における繊維とセメントとのヤング率比 E_2/E_1 が小で、繊維に充分な引張り力を分担させ得ないためであると推考できる。

繊維補強セメント板として、ガラス繊維と、線度5~100デニール、繊維長4~40mmのビニロン繊維とを補強繊維として使用することが特開昭49-104917に開示されている。

しかしこの繊維補強セメント板においては、

今、繊維補強セメント体に引張り力が作用した場合、その引張り力の大部分が繊維で分担されるとする。この場合、繊維の断面積を S_1 、繊維のヤング率を E_1 、セメントマトリックスの断面積を S_2 、セメントのヤング率を E_2 、引張り力を P とすると、繊維に作用する引張り力 X は、

$$X = P \left\{ \frac{1}{\frac{S_2 E_2}{S_1 E_1} + 1} \right\} \quad \text{--- ①}$$

であり、繊維とセメントのヤング率比 E_2/E_1 を小とするほど繊維の引張り力に対する分担率を高くできる。

上記のように、引張り力が繊維に分担されたとすると、繊維とセメント界面との間には、その引張り力がせん断力として作用する。この場合、繊維に作用する引張り応力を δ 、繊維とセメントとの界面に作用するせん断応力を τ とし、また繊維径を d 、繊維長を ℓ とすると、

$$\pi d \ell \tau = \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 \delta$$

が成立し、

従つて、

ビニロン繊維5重量部、ガラス繊維5重量部、セメント90重量部としても、曲げ強度はたかだか260 kg/cm^2 に過ぎない。

この繊維補強セメント板において、ガラス繊維とセメントとの合成ヤング率 E_2 とビニロン繊維のヤング率 E_1 との比 E_2/E_1 は相当に大であると考えられ、第1式から推考すれば、ビニロン繊維の張力分担メンバーとしての作用は殆ど期待できない。すなわち、ビニロン繊維の補強繊維としての作用が殆ど発揮されない。

また、上記の特開昭49-104917号に記載された繊維補強セメント板においては、ガラス繊維、ビニロン繊維、セメントが水で混練りされ、この混練物が木型に流し込まれ、これが加圧下で空中養生されて製造される。

有機合成繊維補強セメント板の製造には、石綿補強セメント板の製造に使用されている既存の抄造装置を利用することが、設備費用上、得策である。この場合、石綿繊維に代る有機合成繊維の混合時における、塊状化の問題、有機合

成繊維の抄取り率の問題等、抄造法での独自の問題があり、特開昭49-104917号記載の繊維補強セメント板を抄造法により製造するには、種々の問題がある。

而るに、本発明者等は、繊維度15～25デニール、伸び率5～10%、引張り強度9～12g/drの高抗張力有機合成繊維である特殊ビニロン繊維と石綿と水とを混合攪拌し、これを抄造し、この抄造体を屋外で養生したところ、石綿、有機合成繊維、セメントの配合比を適当に選択することにより、300kg/cm²以上の曲げ強度の繊維補強セメント板を得ることができた。

例えば、繊維度15デニール、長さ10mmの高抗張力有機合成繊維；10重量%、石綿；10重量%、セメント；89重量%の原料からなる濃度8%のスラリーを、通常のウエットマシンで厚さ6.0mmに抄造し、この抄造原板を80kg/cm²で3分間加圧成形し、これを屋外で養生したところ、養生開始後7日目並びに14日目のそれぞれにおける曲げ強度は310kg/cm²、360kg/cm²

ント板を工業的に生産することを可能とする方法である。

すなわち、本発明に係る繊維補強セメント板の製造方法は、石綿が全量中3～10重量%好ましくは6～8重量%、パルプが無添加もしくは全量中7重量%以下好ましくは4～6重量%で、かつパルプと石綿の合計量が全量中10重量%以上、引張り強度が9g/dr以上で伸び率が5～10%である高抗張力有機合成繊維が全量中0.5～2重量%、残部がセメントである原料のスラリーを抄造することを特徴とする方法である。

本発明において使用される高抗張力有機合成繊維の繊維度並びに長さはそれぞれ15～25デニール、5～25mmである。

繊維度25デニール以上では、伸びが大となり、前述したヤング率が小となつて、有機合成繊維の既述の第1式で説明した張力分担度が低下し、不利である。15デニール以下では、有機合成繊維の降伏点が小さく、引張り強度が不十分で

であつた。

本発明者等が試作した上記の繊維補強セメント板においては、石綿繊維とセメントとの合成ヤング率E₂と高抗張力有機合成繊維のヤング率E₁との比E₂/E₁が小さく、第1式から明らかなように、高抗張力有機合成繊維が分担する引張り力は大であらう。従つて、高抗張力有機合成繊維が補強メンバーとして効果的に作用し、その結果、上記の秀れた曲げ強度が発揮されると考えられる。

本発明に係る繊維補強セメント板の製造法は、前述の特殊なビニロン繊維等の有機合成繊維と石綿繊維とを特定の割合で併用して抄造すれば、上記したように秀れた曲げ強度と同時に秀れた耐衝撃性能及び大きなたわみ量を有する有機合成繊維補強セメント板を得ることができるとの実験的知見に基づいて発明されたものであり、有機合成繊維の既述した抄造時の問題を解消し、秀れた曲げ強度と同時に耐衝撃性に秀れ、かつ大きなたわみ量を有する有機合成繊維補強セ

ある。

また、繊維長さ5mm以下では、既述の第2式で説明した、繊維に作用する引張り応力を十分に大にできない。25mm以上では、後述する有機合成繊維の塊状化が顕著になり、有機合成繊維の短時間混合に不利である。

上記した有機合成繊維、石綿、パルプ並びにセメントの割合は、最終的に得ようとする繊維補強セメント板の曲げ強度を200～300kg/cm²に保証し得るように選択されている。

この曲げ強度は、既述した第1式、第2式から理解できるように、有機合成繊維の機械的特性、長さ、繊維度並びに、石綿、パルプ並びにセメントの合成された機械的特性等、多種類の要因により左右され、上記した選択は実験結果によつてゐる。

本発明において、パルプを必要に応じて添加する理由は、鋸引性能、釘打性能等を賦与するためであり、パルプの添加量を7重量%以下に限定した理由は、7重量%以上では曲げ強度の

低下が顕著となるためである。

石綿の添加量を3～10重量%に限定した理由は、有機合成繊維系添加量0.5～2重量%のもとで、曲げ強度を250～300 kg/cm²に保証するためであり、石綿3重量%以下、有機合成繊維0.5重量%以下では、この強度を保証できない。有機合成繊維2重量%以上、石綿10重量%以上では、曲げ強度が300 kg/cm²以上の過剰品質になる。

石綿とパルプとの合計重量を10重量%以上に限定した理由は、有機合成繊維の抄取り率を大に保証するためである。

本発明において、石綿をワイローで開織する際、有機合成繊維もワイローに投入し、石綿と有機合成繊維とを予め混合攪拌することが好ましい。かくすることにより、パルパーによるスラリーの混合攪拌時、攪拌時間を短時間にしても、有機合成繊維を一様に分散させることができる。

本発明において、セメントには、ポルトラン

ツシユの丸網シリンダーで抄造し、この抄造膜をフェルトベルトに移し、フェルトベルト上の薄膜をメーキングロールで捲取る。抄造薄膜の厚さは0.5 mmであり、その薄膜はメーキングロールの手前でサクシオンにより、25%の含水率に調整する。メーキングロールの捲取り厚さが6 mmに達すると、捲取り体を切開し、メーキングロールから剥離して、平均圧力80 kg/cm²の圧力でプレス成形する。この成形品は屋外曝露によつて自然養生する。

実施例 1

高抗張力ビニロン繊維（長さ10 mm，線度1.5 dr，（株）クラレ社製：商品名VPM1502X10mm）0.6重量%，再生パルプ0.8重量%，石綿（JIS-A-5403に規定する6クラスのクリノタイル石綿）1.0重量%，セメント（JIS-R-5210に規定するポルトランドセメント）87.9重量%からなる濃度5%のスラリーを基準法に従つて製造し、これを基準法に従つて抄造した。

実施例 2

特開昭54-31421(4)

ドセメントに増量材例えば珪砂を同重量%以下混合したものも使用できる。かくすることにより、セメントコストの低廉化を図り得、ポルトランドセメントのみの場合に比べ、曲げ強度の低下は8%以内にとどめ得る。

本発明において、補強繊維に有機合成繊維を使用する特別な利点としては、無機質繊維であるガラス繊維等では、ガラス繊維とマトリックスとの化学的結合が避けられず、板材のたわみ量が小となるが、有機合成繊維の場合では、上記の化学的結合がなく、たわみ量を著しく大にできる事柄を挙げることができる。

次に本発明の実施例について説明する。

各実施例において用いた基本的な方法は次の通りである。

高抗張力ビニロン繊維と石綿繊維とをワイローで混合攪拌し、該混合物とパルプとセメントとを所定量の水によりパルパーで混合攪拌し、所定濃度のスラリーを得る。このスラリーをウェットマシンのパットに供給し、これを60メ

高抗張力ビニロン繊維（長さ10 mm，線度2.0 dr，（株）クラレ社製：商品名KB20）1.0重量%，上記の再生パルプ5.0重量%，上記の石綿7.0重量%，上記のセメント87重量%からなる濃度9%のスラリーを基準法に従つて製造し、これを基準法に従つて抄造した。

実施例 3

高抗張力ビニロン繊維（長さ10 mm，線度1.5 dr，（株）クラレ社製：商品名VPM1203-2）1.0重量%，上記の再生パルプ5.0重量%，上記の石綿7.0重量%，セメント（ポルトランドセメント）47重量%，珪砂40重量%）87重量%からなる濃度5%のスラリーを基準法に従つて製造し、これを基準法に従つて抄造した。

上記何れの実施例においても、スラリーの混合攪拌中、高抗張力ビニロン繊維の塊状化は見られなかつた。また調水濃度は何れの実施例においても、0.7%以下であり、抄造効率も良好であつた。

実施例1～3により得られた原板を屋外曝露

にて自然養生し、養生開始後、4日目、7日目、14日目並びに1ヶ月後の曲げ強度、たわみ量並びにシャルピー衝撃値を測定したところ下記の通りであつた。

	曲 げ 強 度 (kg/cm^2)			
	4 日	7 日	14 日	1ヶ月
実施例品 1	310	330	300	300
実施例品 2	270	280	270	260
実施例品 3	270	260	260	270

	シャルピー衝撃値 ($\text{kg-cm}/\text{cm}^2$)			
	4 日	7 日	14 日	1ヶ月
実施例品 1	6.0	6.1	5.7	5.5
実施例品 2	6.3	8.4	7.6	7.0
実施例品 3	7.0	7.0	6.9	6.7

	たわみ量 mm (但しスパンは40cm)			
	4 日	7 日	14 日	1ヶ月
実施例品 1	17.3	17.9	17.2	16.9
実施例品 2	12.0	11.3	11.1	10.3
実施例品 3	20.1	16.4	15.9	14.6

上記から明らかなように、本発明によれば、

手 続 補 正 書

昭和53年 9 月 17 日

特許庁長官 熊谷 善二 殿

1. 事件の表示

昭和52年特許願第022389号

2. 発明の名称

繊維補強セメント板の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所 大阪市浪速区船出町2丁目22番地

名 称 (105) 久保田鉄工株式会社

代表者 代表取締役社長 廣 慶太郎

4. 代 理 人

住 所 兵庫県西宮市門戸荘15番11号

氏 名 (5906) 弁理士 清水 実

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

特開昭54-31421 (5)
曲げ強度 $250 \sim 300 \text{ kg}/\text{cm}^2$ で、かつ大きな耐衝撃性の有機合成繊維補強セメント板を、既存の抄造装置により工業的に生産することができる。

代理人 弁理士 清水 実

6. 補正の内容

- (1) 明細書の第7頁第14行目に「……… 繊維 : 1.0 重量%、石棉 : 1.0」とあるのを「……… 繊維 : 1.0 重量%、石棉 1.0」と補正します。
- (2) 明細書の第9頁第14行目の「それぞれ 15~25」を「それぞれ 2~25」と補正します。
- (3) 明細書の第9頁第19行目に「1.5 デニール以下では」とあるのを「2 デニール以下では」と補正します。
- (4) 明細書の第11頁第11行目~第12行目に「有機合成繊維の抄取り率を大に保証するためである。」とあるのを「セメント以外の固型分の抄取り率を大にし、有機合成繊維の分散性を保証するためである、更に有機高分子凝集剤を対固型分重量%で0.003~0.06%添加すると抄水濃度が低くなり抄造性が良好となる。」と補正します。
- (5) 明細書の第12頁第2行目「混合したもの

も使用できる。」の次に「更に火山れき、膨脹粘度、シラスパルーンなどの天然、人工軽骨材の使用により、鋸びき、釘打等の施工性が向上する。」を挿入する。

Request Form for Translation

Translation Branch
The world of foreign prior art to you.

U. S. Serial No. : 09/902,064
Requester's Name: Peter Szekely
Phone No. : 308-2460
Fax No. : _____
Office Location: CPB 4013
Art Unit/Org. : 1714
Group Director: Stone
Is this for Board of Patent Appeals? No

PTO 2003-3167

S.T.I.C. Translations Branch

Equivalent
Searching

Foreign Patents

Date of Request: 4/24/03
Date Needed By: 6/18/03
(Please do not write ASAP-indicate a specific date)

Phone: 308-0881
Fax: 308-0989
Location: Crystal Plaza 3/4
Room 2C01

SPE Signature Required for RUSH: _____

Document Identification (Select One):

(Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form)

1. X Patent Document No. 56-125264
Language Japanese
Country Code JP
Publication Date 10/1/31
No. of Pages _____ (filled by STIC)

2. _____ Article Author _____
Language _____
Country _____

3. _____ Other Type of Document _____
Country _____
Language _____

Document Delivery (Select Preference):

☐ Delivery to nearest EIC/Office Date: _____ (STIC Only)
☒ Call for Pick-up by mail Date: 5/15/03 (STIC Only)
☐ Fax Back Date: _____ (STIC Only)

STIC USE ONLY

Copv/Search
Processor: _____
Date assigned: _____
Date filled: _____
Equivalent found: _____ (Yes/No)

Doc. No.: _____
Country: _____

Remarks: _____

Translation

Date logged in: _____
PTO estimated words: _____
Number of pages: _____
In-House Translation Available: _____
In-House: _____ Contractor: _____
Translator: _____ Name: _____
Assigned: _____ Priority: _____
Returned: _____ Sent: 4/24/03
Returned: _____

To assist us in providing the most cost effective service, please answer these questions:

Will you accept an English Language Equivalent?

Y (Yes/No)

Will you accept an English abstract?

N (Yes/No)

Would you like a consultation with a translator to review the document prior to having a complete written translation?

N (Yes/No)

PTO 03-3167

CY=JP DATE=19811001 KIND=A
PN=56-125269

POLYVINYL ALCOHOL SYNTHETIC FIBER FOR CEMENT REINFORCEMENT USE
[Semento Hokyoyo Poribiniru Arukorukei Gosei Sen'i]

Arata Oka, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Washington, D. C. May 2003

Translated by: FLS, Inc.

PUBLICATION COUNTRY	(10): JP
DOCUMENT NUMBER	(11): 56125269
DOCUMENT KIND	(12): A
	(13): PUBLISHED UNEXAMINED APPLICATION (Kokai)
PUBLICATION DATE	(43): 19811001
PUBLICATION DATE	(45):
APPLICATION NUMBER	(21): 55029414
APPLICATION DATE	(22): 19800307
ADDITION TO	(61):
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51): C04B 31/34; D01F 6/14
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52):
PRIORITY COUNTRY	(33):
PRIORITY NUMBER	(31):
PRIORITY DATE	(32):
INVENTORS	(72): OKA, ARATA; MIZOBE, AKIO; HIGASA, JUN'ICHI; OKAZAKI, MASAKI
APPLICANT	(71): FUJIFILM CO., LTD.
TITLE	(54): POLYVINYL ALCOHOL SYNTHETIC FIBER FOR CEMENT REINFORCEMENT USE
FOREIGN TITLE	[54A]: Semento Hokyoyo Poribiniru Arukorukei Gosei Sen'i

1. Title

Polyvinyl Alcohol Synthetic Fiber for Cement Reinforcement Use

2. Claims

1. Polyvinyl alcohol synthetic fiber for cement reinforcement use that is coated with 0.05 to 2.0 % by weight of polyvinyl alcohol having polar groups.

2. Polyvinyl alcohol synthetic fiber for cement reinforcement use stated in Claim 1, wherein the fiber is coated with 0.05 to 2.0 % by weight of an admixture solution containing 20 % by weight or higher of polar-group-free polyvinyl alcohol based on the polar-group-containing polyvinyl alcohol.

3. Polyvinyl alcohol synthetic fiber for cement reinforcement use stated in Claim 2, wherein the fiber is coated with 0.05 to 2.0 % by weight of an admixture solution that is comprised of the aforesaid admixture solution of the polar-group-containing polyvinyl alcohol and polar-group-free polyvinyl alcohol and of 20 % or more by weight of a fiber-treatment oil agent based on the total polyvinyl alcohols.

3. Detailed Description of the Invention

The present invention pertains to polyvinyl alcohol (hereinafter abbreviated as PVA) synthetic fiber for improving, in particular, bending strength of inorganic molding materials and building and

* Number in the margin indicates pagination in the foreign text.

structural components composed of various kinds of hydraulic cements, such as Portland cement, etc.

According to the present invention, PVA fiber is coated with a PVA having polar groups so as to form electrical and chemical affinity between the PVA fiber surface and the surface of cement particles or cement gel, thus achieving the initial-adsorption and permanent-adhesion effects of said PVA, and, without adversely affecting this electrical and chemical affinity and adhesion, the combined use of a fiber-treatment oil agent with the PVA further improves the dispersibility of the fiber in water or hydraulic matrices, such as cement, etc., and thus increases the fiber's contribution to bending strength. More specifically, the present invention uses a PVA having polar groups alone or mixes and uses it with a regular PVA that does not have polar groups and also with a fiber-treatment oil agent so as to modify the PVA fiber surface and to improve its adhesion and dispersibility, thereby providing PVA fiber that can prevent what is called a "slip-out" phenomenon, that is, a phenomenon in which fiber comes out from a hydraulic matrix, such as cement, etc., and that fully exerts its effects as a cement-reinforcing fiber with its mechanical properties.

Structures and formed products (hereinafter referred to as 362 formed products, etc.) of various types of cements, a typical example of which is Portland cement, have been extensively used in the field of construction and civil engineering owing to their excellent

compression strength, incombustibility, durability, and the like as well as their low cost. However, they have weak impact resistance and extremely poor bending strength and readily form cracks. To correct these shortcomings, there are (1) a method that uses steel frames and reinforcing steels, (2) a method that mixes inorganic fibers or organic fibers, and (3) a method that combines methods 1 and 2 for increasing the effects of these methods. The present invention pertains to methods 2 and 3. Although various proposals have been made with respect to methods 2 and 3, there is no satisfactory method at present. A typical example of inorganic-fiber reinforcement is seen in asbestos cement slates, etc., which use asbestos. However, it has been strongly pointed out in recent years that asbestos is toxic from the viewpoint of handling. In addition, most of the asbestos supply must be imported, and one hears about the depletion of world asbestos supplies and the resulting price increase. Accordingly, there is a demand for a material that can replace asbestos as an industrial material.

Reinforcement with the use of glass fibers has also been considered in various proposals. Glass fibers, however, corrode due to the strong alkalinity of cement slurry or mortar, and it is difficult for them to retain their strength for a long period of time. As disclosed in JP-A-S49-99311, the use of glass fiber, including Br to which is imparted alkali resistance has been proposed, but its deterioration in formed products over an extended period of time is

not negligible; thus, this method does not provide a satisfactory solution. In recent years, attempts have been made to reinforce cement with [illegible] fibers, but they do not adhere well to cement, and they present a further problem of deterioration by rusting.

Also proposed is the use of various types of organic fibers for reinforcement. The main objectives of reinforcing cement formed products, etc., with organic fibers are (a) improvement of impact resistance, (b) improvement of flexibility (bending strength), and (c) improvement of both (a) and (b). Characteristics that are essentially required of fibers in order to achieve the aforesaid objectives are appropriate ductility for absorbing impact in the case of achieving objective a, and, in the case of achieving objective b, a Young's modulus of elasticity and strength that are higher than those of cured cement products according to general reinforcement theories. In order to effectively utilize these characteristics, fibers must be uniformly dispersed in cement formed products, etc., and must have excellent adhesion to cement. Furthermore, the fiber properties should not deteriorate in cement formed products that exhibit strong alkalinity. In other words, having good alkali resistance over a long period of time is another absolutely essential requirement when the use condition of formed products is considered. None of various organic fibers that have been proposed thus far satisfies the aforesaid conditions, though they may, at best, achieve (a) improvement of impact strength. More specifically, polyolefin fibers, such as

polypropylene, polyethylene, etc., have low strength and a low Young's modulus of elasticity and also have low adhesion strength because they are hydrophobic; as a consequence, they do not contribute to the improvement of bending strength although they improve impact strength slightly because they have large ductility. The same can be said for polyamide fibers, such as Nylon 6, Nylon 66, etc., poly(vinyl chloride), poly(vinylidene chloride), and the like. Although polyester fibers have relatively high strength and a high Young's modulus of elasticity, the ester groups in the macromolecular chains that form these fibers are hydrolyzed with an alkali, and, as a matter of course, the Young's modulus of elasticity and strength deteriorate substantially. Therefore, it is a widely known fact that the application of these fibers to cement formed products, etc., exhibiting strong alkalinity has a fundamental problem. Furthermore, reclaimed fibers, such as rayon, etc., also have a shortcoming with respect to alkali resistance, and natural fibers, such as wool, cotton, etc., swell in an alkaline condition and also exhibit low strength and a low Young's modulus of elasticity.

Among general-purpose organic fibers, PVA synthetic fibers, which are said to have a high Young's modulus of elasticity, high strength, and high alkali resistance and also said to have relatively good adhesion with cement because they are relatively hydrophilic, improve (b) flexibility, and they can also improve impact resistance since they exhibit appropriate ductility; therefore, it is a widely known

fact that they are suitable as reinforcement material for cement formed products, etc., and a large number of patents have been applied for on this subject. For example, a method for preparing slates with the use of PVA fibers having high strength and low ductility has been proposed. However, when this and other methods proposed in disclosed patents were replicated, it was learned that the physical properties of PVA fibers were not fully utilized. More specifically speaking, the PVA fibers inside slates exhibited what is called a "slip out" phenomenon, that is, a phenomenon in which the fibers are pulled out from a hydraulic matrix, such as cement, etc., when a bending fracture takes place; thus, it was found that the adhesion of the fibers 363 with cement, which is the matrix in cement formed products, was not satisfactory.

The present inventors researched extensively to prevent this "slip out" phenomenon and, as a result, learned that, when the surface of a PVA fiber was improved by applying only a PVA having polar groups, by mixing it with a regular polar-group-free PVA and applying the mixture, or by further adding a fiber treatment oil agent to the mixture and applying it, thus improving the adhesion and dispersibility of the PVA fiber, it becomes possible to fully utilize the PVA fiber's mechanical properties so as to achieve its effects as a cement-reinforcing fiber. Based on this finding, the present invention was achieved.

Generally speaking, according to the reinforcement mechanism, when a tensile force is applied to a composite material in which short fibers are evenly dispersed in a cement matrix and the fiber and matrix bend in one piece according to the Hooke's law, the average tensile stress σ of this composite material is given by the following equation:

$$\sigma_c = [E_f V_f \eta + E_m (1 - V_f)] \epsilon$$

wherein E_f and E_m are the modulus of elasticity of the fiber and that of the matrix; V_f is a volume fraction; ϵ is distortion; and η is the orientation coefficient of the fibers. Since the stress at the time of bending can be divided into a compression-side stress and pull-side stress, Equation 1 can be employed.

From this Equation 1, one can see that, when the modulus of elasticity of the fiber is higher and the volume fraction is higher, the tensile stress of the composite material becomes higher and effective. From an economical point of view, however, it is, of course, better to achieve a higher effect by adding fibers having a high modulus of elasticity at a low rate. If one further studies the effect, one finds that, in addition to the effect of the orientation coefficient of the fiber, the effect of the interfacial adhesion strength between the fiber and matrix is necessary. In other words, the reinforcing efficiency becomes an issue. As stated in the foregoing, perfect interfacial adhesion strength cannot be expected

from any organic synthetic fiber. For this reason, the idea of the minimum required length and limiting aspect ratio of the fibers surfaces. When a tensile force acts in the axial direction of the fibers and causes a fracture, the following relationship is present. When the fracture is determined by the ultimate shear adhesion strength τ_u ,

$$l/d = \sigma_t / 2\tau_u \quad (2)$$

and when it is determined by the ultimate axial directional stress σ_t [illegible],

$$l/d = \sigma_t \text{ [illegible]} / 2\tau \quad (3)$$

Here, l is the limiting length of the fiber; d is the diameter of the fiber; σ_t is the axial directional stress of the fiber; τ is the shear adhesion stress of the fiber and matrix.

In the aforesaid Equations 2 and 3, l/d (limiting aspect ratio) has a direct relationship with τ_u and σ_t [illegible], and the length l of the fibers must be $l \geq l_0$.

As seen in the foregoing, for fiber-reinforced cement concrete, it is expected that l/d must be large to make up for insufficient τ and τ_u if the "slip out" phenomenon of the fibers is to be prevented. Reducing d and increasing l , that is to say, l/d , to increase l/d are not a problem, theoretically, but it presents problems in actual processing and operation. This amounts to decreasing the fiber size or increasing the fiber length. If the size of the fiber is below a

certain degree, this leads to problems in operation, and, even if τ is increased, fiber balls, etc., will be formed, thus presenting problems with respect to dispersion. Thus, for achieving uniform dispersion, it is better for l to be as short as possible, but the fiber will not exhibit a reinforcing effect because of the limiting aspect ratio. Therefore, the present invention solved the problem of obtaining both the reinforcing effect and good dispersion, that is to say, increasing τ_u and τ , by treating the surface of PVA fiber.

As the method of improving the interfacial bonding strength between a fibrous reinforcing material and cement matrix, methods of, for example, coating fibers with vinyl emulsion resins are presented in JP-B-S43-19432, JP-B-S53-6168, etc. The adhesion of reinforcing fibers and hydraulic substances, such as cement, etc., not only involves physical adhesion strength but also initial adsorption and affinity to the fiber surface. By increasing these by means of an electrical interfacial phenomenon and chemical reaction between the reinforcing fibers and the cement particles and cement gel in a cement matrix, permanent adhesion is formed in the process of hydraulic solidification of the cement matrix, thus further strengthening the adhesion. In this manner, the present invention provides a novel PVA fiber with enhanced adhesion.

As the PVA fibers for use in the present invention, any of the following (1) through (6) may be used:

- (1) fibers prepared by wet-spinning a completely saponified PVA aqueous solution in a Glauber's salt and by drawing/heat-treating at a total draw ratio of 600 % or higher,
- (2) fibers obtained by acetalizing the fibers described in (1) under stretched and non-stretched conditions,
- (3) fibers having a draw ratio of 900 % or higher and a boric acid content of 0.1 to 0.7 % that are prepared by adding boric acid to a completely or partially saponified PVA and by spinning it in a caustic alkali Glauber's salt bath,
- (4) fibers obtained by acetalizing the fibers described in (3) under stretched and non-stretched conditions,
- (5) fibers having a total draw ratio of 800 % or higher that are prepared by dry-spinning a completely saponified PVA, and
- (6) fibers described in (1) through (5) that are in a filament-shape 364 or a tow-shape.

The surface treatment can be carried out by any of the following methods or the like:

- (1) a method according to which, in a wet-spinning process, filaments or tows that have been washed with water are subjected to an immersion treatment in a stretched condition and then undergo a drying process and drawing/heat-treatment process, followed by winding (an in-process, predrawing treatment method),
- (2) a method according to which, in a wet-spinning process, filaments or tows that have been washed with water and dried undergo a

drawing/heat-treatment and subsequently are subjected to an immersion treatment in a stretched condition and then dried, followed by winding (an in-process, post-heat-treatment treatment method),

(3) a method according to which filaments or tows that have been spun and wound to form a finished product are once again continuously washed with water and swollen in a stretched condition and introduced into a treatment tank for coating and then dried and wound (a posttreatment method), and

(4) a method according to which filaments or tows that have been spun and wound to form a finished product are cut to a given length, and the short fibers are treated by immersing them in a treatment solution and then dried (a post-cutting, posttreatment method).

However, the method that does not adversely affect the properties of the fibers and that yields good adhesion and dispersion is Method 1, the in-process, predrawing treatment method. According to this method, the swollen fibers are immersed in a treatment tank in a stretched condition and dried; therefore, the coating adheres well to the PVA fiber surface, and, because the fibers further undergo a drawing heat-treatment process, adhesion among the pasted fibers is eliminated, thus improving dispersion and swelling in water. Thus, this is the best method. The (2) in-process, post-drawing treatment [sic] is the same as what is called a fiber-finish-treatment method. This method causes a slight deterioration in dispersion, but the properties of the fibers do not change, and the treatment is easily carried out. The

posttreatment method has a problem in that fibers that have been wound once are treated and processed again. However, it is a suitable method for treating small quantities. The (4) post-cutting, posttreatment method is troublesome from the viewpoint of handling, and, because it is a non-stretched treatment, the Young's modulus of PVA fibers tends to decrease or ductility to increase, but it is suitable for a small-quantity treatment or batch processing.

The following explains the polar-group-containing PVA that is used for the surface treatment. First, as cationic PVAs, there are aminoacetalized PVAs obtained by a posttreatment of PVAs and those obtained by a reaction with a quaternary ammonium salt. As copolymers, polar-group-containing PVA copolymers can be obtained by polymerizing vinyl acetate monomers and copolymerizable monomers thereof and subsequently by saponifying the obtained copolymers. Here, the following monomers are used: nitrogen-containing cationic PVAs, such as N-allyl urethane, N-allyl acetamide, acrylonitrile, acrylamide, hydroxymethyl crotonamide, N-vinyl succinimide, N-vinyl phthalimide, 5-ethyl-2-vinyl pyridine, vinyl imidazole, vinyl pyrrolidone, allylamine, aminoalkyl acrylate, etc.

At the same time, PVAs having anionic polar groups are also useful, and chlorinated, sulfonated, etc., PVAs that are obtained by a posttreatment of PVAs can also be used. As copolymers, polar-group-containing PVA copolymers can be obtained by polymerizing vinyl acetate monomers and copolymerizable monomers thereof and subsequently

by saponifying the obtained copolymer. Here, the following monomers are used: maleic acid, itaconic acid, crotonic acid, acrylic acid, etc., and salts thereof, and these anionic PVAs are also effective.

PVAs that are obtained from commonly used vinyl acetate and whose degree of polymerization is 300 to 3000 and degree of saponification is 86 to 99.9 mol % can also be used in combination for the purpose of improving adhesion.

Furthermore, the aforesaid PVA resin for coating use may incorporate 0.1 to 5 % of boric acid in an acidic state. It is also possible to add inorganic salts and gelling agents that are also coagulants of common PVAs to an extent that no gelling takes place. Some examples are $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2SO_4 , K_2SO_4 , ZnSO_4 , CuSO_4 , FeSO_4 , MgSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, NH_4NO_3 , KNO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, NaCl , KCl , Na_2PO_4 , K_2CrO_4 , etc.

These polar-group-containing PVAs or these in combination with regular PVAs polymerized from vinyl acetate are applied to PVA fibers, and, if the quantity of the PVA adhering to the PVA fibers increases, the affinity and adhesion between cement and fibers improve, but it also starts affecting the adhesion between fibers, thus deteriorating dispersion in cement slurry or water and making it difficult for the fibers to exert their effects. As a consequence, the bending strength of cement formed products, etc., does not improve. Accordingly, in order to maintain the adhesion between cement and fibers and also to improve dispersion without causing adhesion between fibers, the

present inventors found that a combined use of a polar-group-containing PVA or regular PVA with a fiber-treatment oil agent yields a synergistic effect in imparting bending strength to cement formed 365 products, etc.

The oil agent here may be any of various types of fiber-use posttreatment oil agents, and some suitable examples of cationic oil agents are amines, such as stearic acid amylethyl ethanol amine, trimethyl stearyl amine chloride, stearyl amine, behenic acid diethanol amine, etc., including quaternary ammonium salts thereof, as well as imidazoline-type cationic oil agents.

As nonionic oil agents, ether compounds obtained by the polyethylene oxide addition of 1, 2, or 3 molecules of a higher fatty acid, such as stearic acid, palmitic acid, lauric acid, etc., or ester compounds obtained by the polyethylene glycol addition can be used. Furthermore, polyethylene oxide adducts, such as nonylphenyl ether, octylphenyl ether, isooctyl stearate, sorbitan monostearate, castor oil ether, etc., and pluronic-type hydrophilic polyethers, etc., may also be used.

Among anionic oil agents, cetyl sulfate salts' POE adducts, which are compounds of cetyl alcohols, are suitable.

With respect to the concentration of the treatment solution, in the case of using a polar PVA alone and mixing and using it with a regular PVA, 1 to 50 g/L is appropriate, and 1 g/L or less is not a sufficient adhering quantity, whereas 50 g/L or higher leads to

foaming, undesirable viscosity, etc., and thus is not desirable from the viewpoint of handling. In terms of adhesion rate to PVA fibers, 0.01 to 2 % by weight of the fibers is appropriate. If the applied quantity of the PVA is 0.01 % by weight or less, adhesion is not improved much. If it exceeds 2 % by weight or higher, adhesion between fibers takes place, thus hindering dispersion. It is preferably 0.05 to 0.5 % by weight. With respect to the mixing ratio of the polar-group-containing PVA and regular PVA, it is desirable to mix 20 % by weight or higher of the regular PVA with the polar-group-containing PVA. With this ratio, both the affinity and adhesion of the polar-group-containing PVA and regular PVA with cement are utilized, thus strengthening the adhesion effect.

The concentration of the fiber-treatment oil agent employed when it is added to the other components and used as a mixture is 1 to 30 g/L. If the concentration is 1g/L or less, the oil agent does not contribute to dispersibility, and a concentration exceeding 30 g/L leads to poor handling due to foaming, etc., and is also not economical. Since it is used in combination with the polar PVA and regular PVA, its adhering quantity to the fibers is 0.01 to 2 % by weight, preferably 0.05 to 0.5 % by weight. If the adhering quantity is less than 0.01 % by weight, the oil agent does not contribute much to adhesion and dispersibility, and 2 % by weight or more leads to poor handling due to foaming, etc., and is also not economical.

The suitable addition rate of this fiber-treatment oil to the polar PVA or a mixture of the polar PVA and regular PVA is 20 % by weight or more based on the total PVAs. An addition rate of 20 % by weight or less is not sufficient, and the dispersion effect of the oil agent is small.

Explaining three kinds of fibers used in the present invention, that is, fibers having a polar-group-containing PVA, fibers having a mixture of polar-group-containing and polar-group-free PVAs, and the preceding fibers to which a fiber-treatment oil agent is further added, firstly, electrical and chemical factors owing to the polar groups contained in the PVA molecular chains; cement particles and cement gel products, such as tricalcium silicate, dicalcium silicate, tricalcium aluminate, tetracalcium aluminate, etc., which are structural compounds in the cement hardening process; adsorption of cement particles and gel by the PVA-fiber-coating PVA and oil agent owing to electrical cohesion and repulsion as well as chemical affinity; and cohesion and dispersion within cement particles and gel contribute to the improvement of initial adhesion strength. Secondly, the PVA fibers that are surface treated and the cement solidified product are adhered at their interface, thus forming adhesion with high polymer strength and improving permanent adhesion. Thirdly, dispersibility is improved when certain polar PVA-treated PVA fibers are dispersed in a cement slurry or water. This is believed to be based on the theory that swelling takes place owing to the PVA on the surface of the PVA fibers

and the oil agent, and these have a hemicellulose-like dispersing function, as Kozo and Mitsumata used in Japanese paper.

Filaments and tows obtained by methods other than the post-cutting treatment method are cut into a 2 to 25 mm length, preferably a 3 to 15 mm length, and dispersed in cement mortar, concrete, etc., thus using them alone, or they can be used in combination with asbestos fibers, alkali-resistant glass fibers, plant fibers, such as pulp, etc., or organic synthetic fibers. Furthermore, in the form of cement mortar, cement concrete, or aggregate in which the reinforcing PVA fibers are used, sand or gravel may be mixed and used together 366 with these, or they may be used together with reinforcing steel or steel frames.

The fibers of the present invention can be utilized for pressure molding, vibration molding, pressure-vibration combination molding, centrifugal molding, paper-making [as transliterated] molding, wind-up [as transliterated] molding, vacuum molding, and extrusion molding.

The fibers of the present invention in filament form are used for filament winding, molded products in sheet forms, molded products in thick sheet forms, reinforcing-steel-containing molded products, etc., that will be utilized for products that receive stress in the axial direction of the fibers. In the forms of woven cloth, net, or nonwoven cloth, they can be used for molded products in sheet forms and cylindrical molded products. The scope of applications of the PVA fibers of the present invention encompasses any area in which these

fibers can be utilized fully as the reinforcing material of solidified cement, plaster, etc., and some examples include structural materials, such as cement roof tiles, thick slates, corrugated asbestos slates, asbestos cement boards and secondary products thereof, asbestos perlite boards, asbestos cement pipes for city-water use, pulp cement pipes, asbestos cement cylinders, excelsior and cement chip boards, concrete boards, concrete blocks, cast stones, mortar boards, terrazzo blocks, terrazzo tiles, reinforced concrete assembled walls, concrete prefab components, prestressed concrete double T slag, etc., planks or reinforced concrete planks, prestressed concrete planks, centrifugal reinforced concrete foundation piles, reinforced concrete pipes, centrifugal reinforced concrete pipes, centrifugal reinforced concrete balls, etc. Not limited to the aforesaid cement products, the present invention can be used for other structural materials, interior materials, and construction materials, and no limitation is imposed when these materials are used.

The following explains the present invention, referring to working examples and comparative examples.

Working Example 1 and Comparative 1

A PVA whose polymerization degree was 1730 and saponification degree was 99.9 mol % was formed in a 16 % aqueous solution, and boric acid in a quantity of 2 % was added to this stock solution. The solution was spun into a caustic alkali Glauber's salt aqueous solution through a metal plate having 1000 holes. After the spun yarns

were neutralized and washed with water, they were dried and then drawn and heat-treated with a total draw ratio of 14.

The obtained fiber's unifilar denier was 1.8 dr, its postdrying strength was 98 kg/mm², its ductility was 5.3 %, the initial modulus of elasticity at that time was 3.4×10^4 kg/mm², and the residual boric acid was 0.3 %.

First, according to the following methods, some samples were prepared by treating this fiber during the production process and after winding and some by cutting and then treating.

(a) Filaments that had been wound were swollen in warm water, immersed in a treatment tank in a stretched condition, treated continuously in a 105° C hot-air drier, and wound. The filaments thus prepared were cut into a 6 mm length and used as a sample (a posttreatment method).

(b) Filaments that had been wound were firstly cut into a 6 mm length and dispersed and swollen in water, immersed in a treatment solution, dewatered, and subsequently dried with hot air, thus obtaining cotton-like fibers, which were used as a sample (a post-cutting treatment method).

(c) During the fiber-production process, the fiber was immersed in a treatment tank in a stretched condition after it was washed with water, and a conventional method was carried out from the drying process on. The wound fiber thus prepared was cut into a 6 mm length and used as a sample (an in-process, predrawing treatment method).

(d) During the fiber-production process, the fiber was immersed in a treatment tank after a drawing/heat-treatment and then dried and wound, after which it was cut into a 6 mm length and used as a sample.

The following were used as the PVAs employed for the coating treatment.

(1) A 20 g/L aqueous solution of itaconic-acid-modified PVA (polymerization degree: 1700, saponification degree: 99.3 mol %, and degree of modification by itaconic acid: 1.3 mol %.)

(2) A 1:1 mixture of itaconic-acid-modified PVA and partially saponified PVA having a polymerization degree of 1740 and saponification degree of 96.5 % was formed into an aqueous solution containing said mixture at a concentration of 20 g/L.

(3) To the aqueous solution described in (2) was added 10 g/L of a fiber-treatment oil agent, a nonylphenyl ether POE adduct, thus obtaining a dispersion.

A comparative example was a sample with no coating treatment.

Evaluation of adhesion improvement

1. Bending strength test with premix board: Using ordinary Portland cement, the W/C was set to 0.5, and the sample fibers of (a) through (d) were mixed into the cement in a quantity of 2 % by weight of the cement, which was then poured into a mold form and press-formed and subsequently cured for 4 weeks in 20° C water. The bending strength of this product was tested.

2. Dispersibility test: The quantity of the fibers of (a) through (d) was set to 1.5 % of water, and, using a TAPPI standard disaggregation 367 machine, paper-making was carried out for 500 counts, and the dispersibility was evaluated by visual observation.

⊙ Excellent: Each individual fiber was uniformly dispersed.

○ Good: Fibers were dispersed, but there was slight adhesion between fibers.

△ Normal

× Poor: Dispersibility was poor, and many fibers adhered together.

XX Extremely poor: Fiber balls were formed.

3. Adhesion strength: In a cement having a W/C of 0.5, the fibers of (a) through (d) were buried at 5 to 10 mm below the surface. After the cement was cured for a given time, the fibers were pulled. The ratio of the number of fibers pulled out to the total number of the buried fibers was found, this ratio being taken as the adhesion strength. The results are shown in Table 1. Table 1 also shows the adhering quantity of PVAs.

TABLE 1

	(g)	(h)	処理液と付着量 (g/PVA繊維)		(l)	(1)	(m)	(n)
	テスト No.	処理方法 (a)~(d)	(1) イタコン酸 PVA	(2) イタコン酸PVA + 部分サポニフPVA	(i) (2) + 油剤	分散性	曲げ強度 (kg/cm ²)	接着性 (3) (被膜厚さ)
実 例 1	1	(a) 後処理方法	0.14			△	192	0
	2	(b) ヌフト後処理方法	0.18			×	150	0
	3	(c) 延伸前処理方法	0.11			○	225	0
	4	(d) 延伸後処理方法	0.15			△	210	0
	5	(a)		0.21		△	200	0
	6	(b)		0.20		×	190	0
	7	(c)		0.10		○	250	0
	8	(d)		0.21		△	220	0
	9	(a)			0.25	○	220	0
	10	(b)			0.20	○	210	0
	11	(c)			0.11	○	253	0
	12	(d)			0.21	△	220	0
比 較 例 1	13	(i) 何も塗布しない				△	150	10
	14	処理なし (2) 延伸前処理で水塗布				△	152	9
	15	(b) 後処理方法で水に浸漬				△	143	12
	16	プレーン(j)				-	60	-
	17	アスベスト6D2% (k)				-	120	-

Key: a) posttreatment method; b) postcutting treatment method; c) predrawing treatment method; d) postdrawing treatment method; e) working example; f) comparative example, g) test No.; h) treatment methods; i) no treatment, (1) no coating during the process, (2) fiber was coated with water according to the predrawing method, (3) fiber was immersed in water according to the posttreatment method; j) plain; k) Asbestos 6D 2 %; l) dispersibility; m) bending strength; n) adhesion (pulled ratio); o) treatment solution and adhering quantity (%/PVA fiber); (1) itaconic acid PVA; (2) itaconic acid PVA + partially saponified PVA; (3) (2)+ oil agent.

Compared with plain cement mortar shown in the comparative example, untreated PVA fibers, asbestos, etc., contributed to bending strength, and Test Nos. 2 and 6 of Working Example 1 had poor

dispersibility. However, Test No. 11 had good dispersibility as well as improved adhesion, and its bending strength was 1.7 times that of the untreated samples. The fiber-treatment timing also played an important role for achieving the coating effect.

Working Example 2

An aqueous solution of a PVA having a polymerization degree of 1760 and saponification degree of 99.8 mol % to which 3.8 % of boric acid was added was spun in a caustic alkali Glauber's salt bath using a metal plate having 1000 holes. In a sulfuric-acid acidic bath, the adhering caustic soda alkali was completely neutralized, and the filaments were washed with water to eliminate Glauber's salt and boric acid and [illegible] so as to set the boric acid content to 0.2 %. After [illegible], these filaments were divided into those that would and would not be immersed in a treatment tank and dried by a hot-air drier, followed by a drawing/heat-treatment and winding. The total draw rate was 14.5, and the residual boric acid content in the filaments was 0.2 %. The size of a single fiber was 2.0 dr. The strength of this fiber was 1.2×10^3 kg/mm², and its ductility was 5.2 %. Its Young's modulus was 3.5×10^3 kg/mm².

The treatment solutions used for the PVA surface treatment was prepared as follows:

(1) To an aqueous solution of a PVA whose polymerization degree was 1700 and saponification degree was 99.9 mol % was added, in a sulfuric-acid acidic condition, β -aminobutyl aldehyde dimethylacetal

to aminoacetalize it, thereby obtaining a basic polyvinyl alcohol. The degree of aminoacetalization was 2 mol %. This aminoacetalized PVA was formed into an 8 g/L aqueous solution.

(2) To the solution prepared in (1) was added a regular PVA whose polymerization degree was 1730 and saponification degree was 97.5 % at a mixing ratio of 3:7, and an aqueous solution having a total PVA concentration of 8 g/L was prepared.

(3) To the mixture solution prepared in (2) was added a fiber-treatment oil agent, a polyethylene oxide adduct of quaternary stearylamine, so as to set its concentration to 4 g/L, thereby obtaining a dispersion.

The coating of PVA fibers with the treatment solutions (1) through (3) was carried out according to two methods: (a) coating prior to drawing and (b) coating after winding. In Comparative Example 2 were presented fibers that were prepared under the same conditions as in Working Example 2 but that were not treated at all and that were treated only with water.

Evaluation of adhesion improvement

368

1. Bending strength test of slates prepared by a paper-making method

1. The treated fibers were cut into 6 mm lengths, and 2 parts by weight of the cut fibers, 5 parts by weight of chrysotile asbestos 5R, a small quantity of pulp, and the remaining 93 parts by weight of ordinary Portland cement were formed into a water dispersion, which was subjected to a paper-making

process with a small-scale tester, thus forming a slate.

After a two-week air-exposure curing, the slate was tested for bending strength.

2. Dispersibility test: According to the same method described for Working Example 1.

3. Adhesion strength: The same as above.

The results are shown in Table 2.

TABLE 2

テスト No. (c)	処理方法(a)~(b) (f)	処理液と付着量(部/PVA繊維)(j)			(k)	(l)	(m)
		(1) アクリルアミド PVA	(2) アクリルアミド PVA + 部分サポニ化PVA	(3) 油剤		分散性 (% / ml)	接着性 (% / 繊維長)
実 例 2 (d)	18 (a) 低伸縮処理方法	0.08			○	320	0
	19 (b) 低伸縮処理方法	0.09			×	312	0
	20 (a)		0.13		△	365	0
	21 (b)		0.18		×	322	0
	22 (a)			0.15	○	387	0
	23 (b)			0.15	○	365	0
	24 処理しない繊維(g)				△	282	15
比 較 例 2 (e)	25 (a) で水のみで処理(h)				△	279	10
	26 (b) "				△	285	5
	27 PVA 無し(i)				○	242	-

Key: a) predrawing treatment method; b) posttreatment method; c) test No.; d) working example; e) comparative example; f) treatment methods; g) fiber with no treatment; h) (a) that was treated only with water; i) PVA no [illegible]; j) treatment solution and adhering quantity (%/PVA fiber); k) dispersibility; l) bending strength; m) adhesion (pulled rate); (1) acrylamide modified PVA; (2) acrylamide modified PVA + partially saponified PVA, (3) (2) + oil agent.

As seen in the foregoing, by surface treating fibers with cationized PVA and further by improving dispersibility with a fiber-treatment oil agent, a strength improvement of about 40 % could be

achieved; as a consequence, modified PVA fibers having a high reinforcement efficiency that did not slip out in pull tests were obtained.

WEST[Generate Collection](#)[Print](#)**Search Results - Record(s) 1 through 1 of 1 returned.****1. Document ID: JP 56125269 A**

L2: Entry 1 of 1

File: DWPI

Oct 1, 1981

DERWENT-ACC-NO: 1981-84277D

DERWENT-WEEK: 198146

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Polyvinyl alcohol-type synthetic fibre for reinforcing cement - is obtd. by coating PVA fibre with PVA having polar radical

PRIORITY-DATA: 1980JP-0029414 (March 7, 1980)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 56125269 A

October 1, 1981

008

INT-CL (IPC): C04B 31/34; D01F 6/14

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Sequences	Attachments	Claims	RWC
Draw Desc	Image										

[Generate Collection](#)[Print](#)**Terms****Documents**

jp-56125269-\$.did.

1

Display Format:[CIT](#)[Change Format](#)[Prev](#)[Page](#)[Next Page](#)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—125269

⑤Int. Cl.³
C 04 B 31/34
D 01 F 6/14

識別記号

室内整理番号
 6977—4 G
 6768—4 L

④公開 昭和56年(1981)10月1日

発明の数	1
審査請求	未請求

(全 8 頁)

⑤セメント補強用ポリビニルアルコール系合成
繊維

②特 願 昭55-29414

②出願 昭55(1980)3月7日

⑦2 発 明 者 岡 新

倉敷市中庄1010-18

⑦発 明 者 溝辺昭雄

岡山市福島 2-6-19

⑦發明者 日笠純一

岡山市福島 2-6-19

⑦発明者 岡崎正樹

岡山市福島4丁目20番14の405号

⑦①出 願 人 株式会社クラレ

倉敷市酒津1621番地

⑦代理人 弁理士 本多堅

PTO 2003-3167

S.T.I.C. Translations Branch

明 趙 書

1. 発明の名杯

セメント増強用ポリビニルアルコール系合成樹脂

2 特許請求の範囲

1. 活性基を有するポリビニルアルコールを0.05
〜2.0重量%添加したセメント補強用ポリビニ
ルアルコール系合成繊維。

2. 極性基を有するポリビニルアルコールに対し、極性基を有しないポリビニルアルコールを20重量%以上含む混合液を、0.05~2.0重量%散布した特許請求の範囲第1項記載のセメント補強用ポリビニルアルコール系合成繊維。

3. 極性基を有するポリビニルアルコールと極性基を有しないポリビニルアルコールとの混合液に、さらに該ポリビニルアルコールに対し20重量%以上の繊維処理剤を含み混合液を0.05~2.5重量%塗布した特許請求の範囲第2項記載のセメント補強用ポリビニルアルコール系合成繊維。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポルトランドセメント等各種水硬性セメントの無機成型材料、構造物、構築物の部材、特に耐屈曲性を改善するためのポリビニルアルコール（以下PVAと略記）系合成繊維に関する。

即ち、PVA纖維に親性を有するPVAを塗布し、PVA纖維表面とセメント粒子又はセメントゲルの間に電気的及び化学的な親和性を与え、該PVAの初期吸着効果及び水久留着性を与えるものであり、更に纖維処理剤を併用することにより、この電気的・化学的親和性、及び留着性を十分かわすに纖維の水中又はセメント等水硬性マトリックス中へ分散し、曲げ強度の向上を高めるように改良したものである。更にいえば親性を有するPVA単独又は親性基を持たない適当PVA、更に纖維処理剤を加え混合使用することによりPVA纖維表面を改良し、留着性及び分散性を改善し、纖維がセメント等水硬性マトリックスから引き抜けるいわゆる「すりぬけ」現象を防止し、纖維の有する機械的性質がセメント補強用繊維として十分発揮出来るものを提供することにある。

ポルトランドセメントを代表とする各種セメントの構築物、成形品（以下成形品等と略記）は圧縮強度、不燃性、耐久性等の優れた性質に加え、安価なるが故に大量に建築、土木分野に使用されている。しかしながら耐衝撃性が弱く、又耐屈曲性が著るしく低く亀裂を生じ筋の欠点を有している。これらの欠点を補う目的で(1)鉄骨や鉄筋を使用する方法、(2)無機繊維、有機繊維を混入する方法、(3)更に効果を顕著にするために(1)、(2)を組合せる方法がある。本発明は(2)、(3)に関するものである。これまで(2)又は(3)に関しても種々の提案がなされてきているにもかかわらず、満足すべきものが無いのが現状である。無機繊維による強化の代表的なものは石棉を用いた石棉スレート板等である。しかしながら石棉は近年取扱い上の有害性が強く指摘され、又大部分を輸入に頼っており世界的な資源の枯渇、それに伴う価格の上昇が伝えられる状況から工業材料としての石棉に代替する材料の出場が待望されているのが現状である。又ガラス繊維による強化も種々検討されている。

いること、及びセメントとの接着性が優れているということである。又強アルカリ性を示すセメント成形品中での繊維物性の低下があつてはならない。即ちその成形品の使用状況からみて長期にわたつて耐アルカリ性がよいことも絶対必要条件である。これまでに種々提案されている有機繊維はいずれも上述条件を満足しておらず、せいぜい(1)の耐衝撃性向上までである。即ちポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン系繊維は強度、ヤング率が低く、又疎水性であるためにセメントとの接着強度が低く、伸びが大きいために種々に耐衝撃性の改善はされるものの曲げ強度向上には寄与しない。又ナイロンも、ナイロン66等のポリアミド繊維、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等もポリオレフィン系繊維と同様である。ポリエステル繊維は比較的高強度、高ヤング率であるが、その繊維を形成する高分子鎖中のエステル基がアルカリで加水分解され当然のこととしてヤング率、強度が著るしく低下する。従つて強アルカリ性を示すセメント成形品等への使用は本質的

しかしながらセメントスラリーあるいはモルタルの強いアルカリ性のため質蝕され、その強度を長時間維持することは難しい。特開昭49-99311に示されるように ZrO_2 を含む耐アルカリ性を付与したガラス繊維の使用が提案されているが、長時間におけるその成形物中の劣化は無視できず、満足な解決策に就いていない。又近年繊維群による強化が試みられているが、セメントとの接着がよくなく、更に腐の発生により劣化することが問題である。

さらに種々の有機繊維による強化も提案されている。有機繊維によるセメント成形品等の強化の主な目的は(イ)耐衝撃性の向上、(ロ)耐屈曲性（曲げ強度）の向上、(ハ)(イ)(ロ)の両者の向上がある。上記目的を達成するために基本的に繊維に要求される性質としては(イ)の場合は衝撃を吸収するために適当な伸びがあること、(ロ)の場合は一般的な補強理論よりセメント硬化体よりも高ヤング率、高強度が必要であり、それを有効に利用するためにはセメント成形品等に均一に分散して

欠陥を有していることは周知の事実である。更に付け加えるならばレイヨン等の再生繊維も耐アルカリ性に対し欠点を有し、羊毛、木綿等の天然繊維もアルカリ性下では膨潤し強度、ヤング率も低い。

汎用有機繊維の中で高ヤング率、高強度、かつ耐アルカリ性があり、又比較的親水性のためセメントとの接着性もかなり良いとされているPVA系合成繊維は(ロ)の耐屈曲性を向上させ、かつ適当な伸びを有するので耐衝撃性の改善をも可能にするためにセメント成形品等の強化用として用いられていることは周知の事実であり、かたりの特許出願もなされている。例えば、高強度、低伸びのPVA系繊維を使用したスレート板の製造法が提案されているが、これ等これまでの公開特許に従つて試験を試みたところPVA系繊維の特性を充分利用されていないことが判明した。即ちスレート板中のPVA繊維は曲げ破壊時に繊維がセメント等水硬性マトリックスから引き抜ける現象、いわゆる「すりぬけ」現象が顕著されセメント成形品中の

マトリックスであるセメントとの接着が充分でないことか判明した。

発明者等はこれら「すりのけ」現象を防止するための鋭意研究の結果、PVA繊維の表面を塑性性を有するPVA単独、又は塑性性を有しない通常のPVAと混合、更に繊維処理剤を加え混合使用することにより改善し、その接着性及び分散性を向上することによりPVA繊維の有する機械的性質がセメント補強用繊維として十分発揮できることを知見し本発明に到達したものである。

一般に補強機構を考えると、短繊維がセメントマトリックス中に一様に分散している複合材料に引張応力が作用して繊維とマトリックスがフックの法則に従って一体に伸び時の複合材料の平均引張り応力 σ_0 は次式で与えられる。

$$\sigma_0 = (E_f V_f \eta + E_m (1 - V_f)) \epsilon$$

但し、 E_f , E_m は繊維とマトリックスの弾性率、 V_f は繊維の容積分率、 ϵ は歪、 η は繊維の配向係数、である。又屈曲時の応力は圧縮側及び引張側応力と分けて考えられるので(1)式を採用できる。

この(1)式から繊維の弾性率が高く、かつ容積分率の高い方が複合材料の引張応力は高くなり、効果的である。しかし経済的には高い弾性率のものを小量添加率で効果の大きな方がよいと考えられるのは当然である。更にその効果を追求するからは繊維の配向係数の効果以外の繊維とマトリックスの界面接着強度の効果が必要である。即ち補強効率が問題である。少くともこの界面接着強度は有機合成繊維は前述の通り完全なものはない。そのために繊維の最小必要長さ及び限界アスペクト比の考えが出てくる。繊維の軸方向に引張力が作用して破壊する時次の関係がある。破壊が終局剪断接着力 τ_u で決まる時は $\frac{\sigma_0}{d} = \frac{\sigma_f}{2\tau_u}$ (2)
破壊が終局軸方向応力 σ_{fu} で決まる時は

$$\frac{\sigma_0}{d} = \frac{\sigma_{fu}}{2\tau} \text{ (3)}$$

で示される。但し、 σ_0 は繊維の限界長さ、 d は繊維の直径、 σ_f は繊維の軸方向応力、 τ は繊維とマトリックスの剪断接着応力である。

上式(2), (3)で示される σ_0/d (限界アスペクト比)は τ_u と σ_{fu} に直線的な関係をもつことになり、

繊維の長さ l は常に $l \geq l_0$ でなければならない。

このように繊維補強セメントコンクリートは繊維の「すりのけ」現象を阻止するために l_0/d を大とし、 τ , τ_u の不足を補う必要があるのは当然である。 l_0/d を大とすために d を小とし、 l_0 即ち l を大きくすることは理論的には問題はないが、実際の操作性、作業性の面で問題が生じるそれは繊維の細度を下げるか繊維長を大きくするかである。繊維の細度はある程度以下では作業性に問題が生じ、 l/d を大きくしたとしても分散性の点からファイバーボールなどができ問題が起ることになる。このように均一な分散性を得ようとすれば、 l は短ければ短かい方がよいが限界アスペクト比から補強効果を発揮しない結果となる。しかるに分散性も良好でかつ補強効果を得るために即ち τ_u , τ を大きくするためにPVA繊維の表面処理を行うことで解決した。

従来から繊維状補強材とセメントマトリックスの界面結合力を向上させる方法にはビニル系エマルジョン樹脂で被覆する方法など特公昭43-

19432, 特公昭53-6168等で公知である。

補強繊維とセメント等水硬性物質のマトリックスの接着性に関しては単なる物理的な接着力だけでなく、補強繊維とセメントマトリックスのセメント粒子及びセメントゲルとの電気界面現象及び化学反応を通して繊維表面へ初期接着及び親和性の増大がセメントマトリックスの水和硬化過程で更に永久接着し強固なものとなるよう従来になく新しい接着性を増強したPVA繊維を得ることである。

本発明に用いるPVA繊維は(1)完全ケン化PVA水溶液を芒硝浴中へ湿式紡糸して全延伸倍率を600%以上として、延伸熱処理したもの、(2)上記(1)の繊維を緊張下、及び無緊張下でアセタール化したもの、(3)完全ケン化又は部分ケン化PVA糊液を添加し、苛性アルカリ芒硝浴中へ紡糸し全延伸倍率を900%以上とし、繊維中に筋線が0.1~0.7%存在するもの、(4)上記(3)の繊維を緊張下及び無緊張下でアセタール化したもの、(5)完全ケン化PVAを乾式紡糸して、全延伸倍率800

多以上の繊維。(6)上記(1)~(5)のフィラメント状のもの、及びトウ状のもの、(1)~(6)のいずれの繊維を用いてもかまわない。

表面処理の方法については(1)型式紡糸工程で水洗後のフィラメント又はトウに緊張下で浸漬処理し、乾燥工程、延伸熱処理工程を経て巻取る(工程中延伸前処理方法)、(2)型式紡糸工程で水洗乾燥後延伸熱処理工程を経た後フィラメント及びトウを緊張下で浸漬処理し、乾燥し巻取る(工程中心熱処理後処理方法)、(3)紡糸後最終製品に巻取られたフィラメント及びトウを収めて連続的に緊張下で水洗膨潤させ処理槽へ導出し、置布し、乾燥して巻取る(後処理方法)、(4)紡糸後最終製品に巻取ったフィラメント及びトウを所定の長さに切断し、その短繊維を処理液に浸漬する方法で処理乾燥する(切断後後処理方法)、等どの処理方法を選んでもよい。しかし繊維の品質をそこなわず、接着性分散性のよいのは(1)の工程中延伸前処理方法である。それは膨潤状態の繊維を処理槽へ緊張下で浸漬し、乾燥するためPVA繊維表面

への接着性がよく、更に延伸熱処理工程を通ることにより糊付けされた繊維相互の接着はなくなり、水中での分散性と膨潤性が高くなり一著よい方法である。(2)の工程中心熱処理後処理はいわゆる繊維仕上処理と同じ方法である。これは若干分散性が悪くなるが繊維品質の变化はなく容易に処理が可能である。(3)の後処理方法は一度巻上った繊維を再び処理加工するという難点がある。しかし小量処理にはよい。(4)のカット後処理方法は操作上やつかいであり、糊緊張処理となるためPVA繊維のヤング率が低下したり、伸びが大きくなる傾向があるが、小量処理、パッチ処理には適している。

次に表面処理に用いる陽性基を有するPVAについて説明する。まずカチオン性PVAとしてはPVAを後処理する方法で得られるアミノアセタール化PVA、又は四級アンモニウム塩と反応したもののが利用できる。更に共重合体として酢酸ビニルモノマーとその共重合モノマーを重合して得られたコポリマーをケン化することにより陽性基含有PVA共重合体が得られ、次のようなモノマー

が使われる。N-アリルウレタン、N-アリルアセトアミド、アクリルニトリル、アクリルアミド、ヒドロキシメチルクロトンアミド、N-ビニルサクシンイミド、N-ビニルフタールイミド、5-エチル-2-ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、ビニルピロリドン、アリルアミン、アミノアルキルアクリレート等の含窒素系のカチオン性PVAが有効である。

反面アニオン性の陽性基を有するPVAも有効でPVAの後処理によつて得られる塩素化、スルホン化等PVAも使用可能である。更に共重合体として酢酸ビニルモノマーとその共重合モノマーを重合して得られたコポリマーをケン化することにより陽性基含有PVA共重合体得られ、次のようなモノマーが使われる。マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸、アクリル酸等及びその塩が利用でき、これらアニオン性PVAも有効である。

次いで一般に使われている酢酸ビニルから得られたPVAで重合度500~3000、ケン化度86~99.9モル%のPVAも接着効力の向上の

ために併用利用することも可能である。

更に上述の塗布PVA樹脂に酸性下で糊液を0.1~5%添加することもある。又一般のPVAの糊液剤でもある無機塩及びケル化剤をゲル化しない範囲で添加してもよい。例えば $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 、 ZnSO_4 、 CuSO_4 、 FeSO_4 、 MgSO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 NH_4NO_3 、 NaNO_3 、 KNO_3 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 NaCl 、 AlCl_3 、 Na_3PO_4 、 K_2CrO_4 等である。

これら陽性基を有するPVA又は酢酸ビニルから重合された普通のパVAを併用して、PVA繊維に塗布処理するが、PVA繊維上のPVA付着量が多くなるとセメントと繊維の親和性、及び接着性は改善されるが、反対に繊維間の接着性まで影響を及ぼし、セメントスラリー、水中での分散性が悪化し、十分に繊維の性能を発揮することか難しくなってくる。そのためセメント成形品等の曲げ強力は向上しない結果となる。それ故にセメントと繊維の接着性を維持し、繊維間の接着はなく、分散性を向上するために陽性基を有するPVA又は普通のパVAと繊維処理剤を併用す

ることによりセメント成形品等への曲げ強度寄与への相乗効果を見出した。

油剤としては各種繊維用後処理油剤が用いられ、カチオン系の油剤としては、第4級アンモニウム塩を含むステアリン酸アミルエチルエタノールアミン、トリメチルステアリアルアミンクロライド、ステアリアルアミン、ベヘン酸ジエタノールアミン等のアミン系のもの、更にイミダゾリン型のカチオン系の油剤が好適である。

ノニオン系のものとしてはステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等高級脂肪酸の1又は2、3分子とポリエチレンオキシド付加したエーテル化合物、又はポリエチレングリコールを付加したエステル化合物が利用できる。更にノニルフエニルエーテル、オクチルフエニルエーテル、イソオクチルステアレート、ソルビタンモノステアレート、ヒマシ油エーテル等ポリエチレンオキシドを付加したもの、及びフルロニック系の親水性のポリエーテル等もよい。

アニオン系の油剤では、セチルアルコール類の

化合物でセチルサルフェート類のPUE付加物が好適である。

次に処理液の濃度に関し、粘性PVA単独、及び普通PVAと混合使用する場合PVA濃度は1~50g/lが適当で1g/l以下では付着量が少く、50g/l以上では泡立ち、粘度増取数いの上から好ましくない。又PVA繊維への付着率からでは繊維重量に対して0.01~2重量%が適当である。PVA塗布量が0.01重量%以下では接着性への効果は少なく、2重量%以上となると繊維間の接着が起り分散性を阻害する。好ましくは0.05~0.5重量%がよい。粘性基PVAと普通PVAの混合比は普通PVAが粘性基PVAに対して20重量%以上を混入することがよい。これは粘性基PVAと普通PVAのセメントとの親和性と接着性の両利点を生かし接着効果を強める作用をするからである。

次に繊維処理油剤を添加し混合使用する場合に使う油剤濃度は1~50g/lが適当である。1g/l以下では分散性に寄与せず、50g/l以上では泡

立ちもあり収殺い性が悪く経済的にも意味がない。繊維への付着量は粘性PVA、及び普通PVAとの併用となるので0.01~2重量%であり好ましくは0.05~0.5重量%が良い。付着量が0.01重量%以下では接着性、分散性への効果は少なく、2重量%以上では泡立ちもあり収殺い性が悪く、経済的にも無意味である。

この繊維処理油剤の粘性PVA又は粘性PVAと普通PVA混合物への添加率は総PVAに対して20重量%以上が好適である。20重量%以下の場合は添加率が少く油剤の分散効果は少ない。

本発明で使用する粘性基を有するPVA、及び粘性基を有しないPVAとの混合使用、更に繊維処理油剤を添加した三者系について説明すると第1にPVA分子鎖の有する粘性基による電気的因子及び化学的因子とセメント粒子及びセメント硬化中の構成化合物であるケイ酸三カルシウム、ケイ酸二カルシウム、アルミン酸三カルシウム、鉄アルミン酸四カルシウム等のセメントゲル生成物と連中はわからないが、電気的凝集及び反発、

更に化学的親和性からセメント粒子、ゲルとPVA繊維の処理PVA及び油剤による吸着、セメント粒子、ゲル同志の凝集分散が初期接着力向上に寄与している。第2に表面処理をしたPVA繊維表面とセメント縦断面との内界面を接着し、高いポリマー強度のもので接合する永久接着力の向上につとめる。第3に長る粘性PVA処理PVA繊維をセメントスラリー又は水に分散した時分散性が良好なること。このことはPVA繊維表面のPVA及び油剤により膨潤し、和剤に用いる、こうぞ、みつまたのようなヘミセルロース的分散役割を果たしているという理由から成り立っていると考えられる。

カット後処理方法以外のフィラメント及びトウに関し、2~25mmの長さに切断し、好ましくは3~15mmに切断し、セメントモルタル及びコンクリート等に分散させ単独使用することも可能であるし、又アスベスト繊維、耐アルカリガラス繊維、パルプ等植物繊維、有機合成繊維と併用使用することも可能である。更に補強用PVA繊維を

用いたセメントモルタル、セメントコンクリート及び骨材として砂、砂利を混合使用及び鉄筋又は鉄骨と使用することも可能である。

成型方法としては加圧成型法、振動成型法、振動及び加圧併用成型法、通心成型法、抄造成型法、巻取成型法、真空成型法そして押出成型法に利用できる。

フィラメント状の使い方としては縦横軸方向に刃刀のかかるものに利用されるフィラメントワインディング、板状成型品、厚板板状成型品、鉄筋入成型品等に用いられる。又織物、ネット、不織布として板状成型品、円筒状成型品に利用することか可能である。このPVA繊維の利用範囲はセメント瓦、厚形スレート、波形石棉スレート、石棉セメント板及びその二次製品、石棉バーライト板、水道用石棉セメント管、パルプセメント管、石棉セメント円筒、木毛及び木片セメント板、コンクリート板コンクリートブロック、人造石、モルタル板、テラゾブロック、テラゾタイル、鉄筋コンクリート組立壁、コンクリートプレハブ部材、プ

レストレスコンクリートダブルTスラグ等構造物、矢張又は鉄筋コンクリート矢張、プレストレスコンクリート矢張、通心鉄筋コンクリート基礎ぐい、鉄筋コンクリート管、通心鉄筋コンクリート管、通心鉄筋コンクリートオール等セメント、石膏等を凝固させて用いる結合補強材として十分利用できるものを示す。前述したセメント製品に限らず、これら以外の構造物、内装物、土木材料に使用することができ材料の使用に關して限定されるものではない。

次に実施例及び比較例で説明する。

実施例1及び比較例1

重合度1730、ケン化度99.9モルのPVAを16%水溶液となし、この原液に酢酸を2%添加し、1000ホールの金板から苛性アルカリ性銅水溶液中に紡糸し、中和水洗後乾燥して延伸、熱処理して全延伸倍率を1.4倍とした。

得られた繊維の単糸デニールは1.8dtexで、乾燥後強度 9.8 kg/mm^2 で伸度5.3%、その時の初期弾性率は $3.4 \times 10^3 \text{ kg/mm}^2$ であり、残存伸度は0.3%で

あつた。

まずこの繊維の製造工程中及び巻取後処理するものと、カットして処理するものとに次のように分けた。

- (a) 巻取つたフィラメントを温水で膨潤させ、処理槽に緊張下で浸漬し、105℃熱風乾燥槽中で連続的に処理し巻取つた。このフィラメント6mmの長さにカットし試料とした。(後処理法)
- (b) 巻取つたフィラメントをまず6mmにカットし水中に分散膨潤させ処理液に浸漬し脱水後熱風乾燥して糸状のものを得て試料とした。(カット後処理法)
- (c) 繊維製造工程中で水洗後処理槽へ緊張下で浸漬し、乾燥工程以後は従来通りの製法をとる方式で巻取り6mmの切断長に切断し、試料とした。(工程中延伸前処理法)
- (d) 繊維の製工程中で延伸熱処理後処理槽へ浸漬し、乾燥して巻取り6mmに切断して試料とした。織物処理に用いたPVAは次のようなものを用いた。

- (1) イタコン酸変性PVA(重合度1700、ケン化度99.5モル%、イタコン酸変性度1.3モル%)の20g/lの水溶液とした。
- (2) イタコン酸変性PVAと、重合度1740、ケン化度96.5%の部分ケン化PVAを1:1混合したもので、その濃度20g/lの水溶液とした。
- (3) (2)の混合水溶液に繊維処理剤のノニルフェニルエーテルPUE付加物を10g/l添加した分散液とした。

比較例として何も塗布処理を施さなかったものを用いた。

接着性向上評価

1. プレミックス板での曲げ強度測定：普通ポルトランドセメントを用い $W/C = 0.5$ とし、セメント中に(a)~(d)までの繊維をセメントに対し2重量%となるように混合し、成形型枠に押し込み、プレス成形後20℃水中へ4週間養生しその曲げ強度を測定した。
2. 分散性のテスト：(a)~(d)の繊維を水に対し

表 1

アスベスト	処理方法 (a)~(d)	処理後と付着量 (g/PVA繊維)			分散性 (a/d)	引張強度 (kg/cm ²)	接着力 (kg/cm ²)
		(1) イソコン酸 PVA	(2) イソコン酸 PVA + 部分ケン化 PVA	(3) (2) + 炭素			
1	(a) 炭処理方法	0.14			△	192	0
2	(b) ユフト炭処理方法	0.18			×	160	0
3	(c) 炭伸縮処理方法	0.11			○	225	0
4	(d) 炭伸縮処理方法	0.15			△	210	0
5	(a)		0.21		△	200	0
6	(b)		0.20		×	190	0
7	(c)		0.10		○	230	0
8	(d)		0.21		△	220	0
9	(a)			0.25	○	220	0
10	(b)			0.20	○	210	0
11	(c)			0.11	○	253	0
12	(d)			0.21	△	220	0
13	(1) 丁重中何れも散布しない				△	150	10
14	処理なし (2) 炭伸縮処理で本炭等				△	152	9
15	(3) 炭伸縮処理で本に炭等				△	143	12
16	ブレーション				-	60	-
17	アスベストも D2 等				-	120	-

1.5%となるようにとり、TAPPIの標準離解機で500カウントし抄紙することにより分散性を肉眼判定した。

◎ 大変よい、一本一本が均一分散

○ よい、分散しているが若干繊維の結着あり

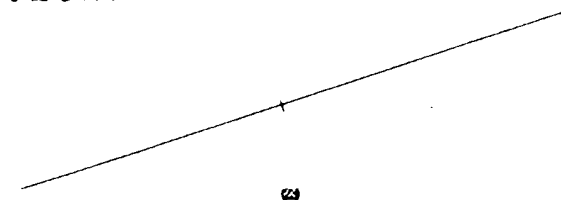
△ 普通

× 悪い、分散が悪く集合率が多い

×× 非常に悪い、ファイバーホールのようなものができる。

3. 接着性の強さ; $W/U = 0.5$ とし、5~10mmに(a)~(d)の繊維を埋設し、一定養生後繊維を引き抜く、この時の全うめとみ本数に対するひきぬけ本数の割合。

以上を表1に示した。表1にはPVAの付着量も記した。



比較例で示したブレーションのセメントモルタルに比べ処理なしPVA繊維及びアスベスト等は曲げ強度に寄与しているが、実施例1のテスト62, 6は分散性が悪いが、テスト611は分散性もよく接着性も向上し、処理しないものに比べ1.7倍も曲げ強度が向上している。繊維を処理する場所も重要であり、散布効果を示している。

実施例2

5.8%の銅酸を添加した重合度1700、ケン化度99.8モル分のPVA水溶液を苛性アルカリ性納浴中に1000ホールの金網を用いて筋糸した。硫酸酸性浴で付着カセイソーダのアルカリを完全に中和し、己納と銅酸を落とすために水洗し、銅酸含有率が0.2%となるように洗滌した。洗滌後このフィラメントと処理槽へ浸漬するものとし、ものをつくり熱風式乾燥機にて乾燥し炭伸縮処理して巻き取った。全炭伸縮率は14.5倍で繊維中の残存銅酸量は0.2%であつた。単糸の強度は2.0dfであつた。この繊維の強度は $1.2 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$ で、伸度は5.2%, ヤング率は $3.5 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$ であつた。

あつた。

PVA表面処理に用いた処理液は

(1) 重合度1700、ケン化度99.9モル分のPVA水溶液を用いて硫酸酸性下でβ-アミノブチルアルテヒドジメチルアセタールを加えアミノアセタール化し増粘性ポリビニルアルコールを附た。アミノアセタール化度は2モル分であつた。このアミノアセタール化PVAを8g/lの水溶液とした。

(2) (1)の溶液に重合度1730、ケン化度97.5%の通常のPVAを加え混合比を3:7とし、PVA濃度を8g/lの水溶液とした。

(3) (2)の混合液に繊維処理剤の4級化したステアリルアミンのポリエチレンオキシド付加したもの4g/lの濃度に加分散液とした。

PVA繊維への(1)~(3)の処理液の散布は処理前と散布するもの(4)と、巻き取った後処理するもの(5)の2つの方法をとった。比較例-2としてまったく同一条件で製造した繊維を処理しないもの、又は水のみで処理したものを示した。

表 2

接着性向上の評価

1. 抄造法によるスレート板の曲げ強度測定

1. 処理繊維を長さ6mmに切断し、この繊維を2重層部、クリンタイル石棉5gを5重層部として若干のバルブと残りを普通ボルトランドセメント9.5重層部を水分散液とし、小型試験機にて抄造し、スレート板をつくつた。2週間の気中養生後その曲げ強度を比較した。

2. 分散性のテスト；実施例1と同様の方法による。

3. 接着性の強さ；

以上の結果を表-2に示した。

テスト No.	処理方法(a)~(b)	処理後と付着量(部/PVA面)			分散性	曲げ強度 (kg/cm ²)	接着性 (引張強度) %
		(1) アクリルアミド F度性 PVA	(2) アクリルアミド F度性PVA + 陽イオン化PVA	(3) G+油剤			
実施例 2	18 (a) 低伸縮性高力繊維	0.08			○	520	0
	19 (b) 低伸縮性高力繊維	0.09			×	512	0
	20 (a)		0.13		△	563	0
	21 (b)		0.18		×	522	0
	22 (a)			0.15	○	587	0
比較 例 2	23 (b)			0.15	○	565	0
	24 処理しない繊維				△	282	13
	25 (a) でよりみで処理				△	279	10
	26 (b) 。				△	285	5
	27 PVA 無し				○	242	-

以上のようにカチオン化PVAを表面処理し更に繊維処理油剤で分散性を向上すると、約4割程度の強度向上がはかれ、引抜きテストからも抜けなくなるような補強効率の高いPVA繊維に改質できた。

特許出願人 株式会社 クラレ
代 理 人 井堀士 本 多 盛

Request Form for Translation

Translation Branch
The world of foreign prior art to you.

U. S. Serial No. : 09/902,064

Requester's Name: Peter Szekely

Phone No. : 308-2460

Fax No. : _____

Office Location: CPB 4013

Art Unit/Org. : 1714

Group Director: Stone

Is this for Board of Patent Appeals? No

Date of Request: 4/29/03

Date Needed By: 6/18/03

(Please do not write ASAP-indicate a specific date)

PTO 2003-3168

S.T.I.C. Translations Branch

Equivalent
Searching

Foreign Patents

Phone: 308-0881
Fax: 308-0989
Location: Crystal Plaza 3/4
Room 2C01

SPE Signature Required for RUSH: _____

Document Identification (Select One):

(Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form)**

1. X Patent Document No. 59-8664
Language Japanese
Country Code JP
Publication Date 11/17/84
No. of Pages _____ (filled by STIC)

2. _____ Article Author _____
Language _____
Country _____

3. _____ Other Type of Document _____
Country _____
Language _____

Document Delivery (Select Preference):

☐ Delivery to nearest EIC/Office Date: _____ (STIC Only)
☒ Call for Pick-up E. Mone Date: 5-15-03 (STIC Only)
☐ Fax Back Date: _____ (STIC Only)

STIC USE ONLY

Copv/Search

Processor: 6
Date assigned: 4-30
Date filled: 4-30
Equivalent found: _____ (Yes/No)

Doc. No.: _____
Country: _____

Remarks: _____

Translation

Date logged in: 4-30-03
PTO estimated words: 500
Number of pages: 11
In-House Translation Available: _____
In-House: _____ Contractor: _____
Translator: _____ Name: A. Mone
Assigned: _____ Priority: E
Returned: _____ Sent: 4-30-03
Returned: 5-15-03

To assist us in providing the most cost effective service, please answer these questions:

Will you accept an English Language Equivalent?

Y (Yes/No)

Will you accept an English abstract?

N (Yes/No)

Would you like a consultation with a translator to review the document prior to having a complete written translation?

N (Yes/No)

PTO 03-3168

CY=JP DATE=19840117 KIND=A
PN=59-008664

FIBER-REINFORCED CEMENT MORTAR AND CONCRETE COMPOSITIONS
[SEN'I HOKYO SEMENTO MORUTARU 'OYOB I KONKURI-TO SOSEIBUTSU]

Tsuneo Genma, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Washington, D.C. May 2003

Translated by: FLS, Inc.

PUBLICATION COUNTRY	(10): JP
DOCUMENT NUMBER	(11): 59008664
DOCUMENT KIND	(12): A
PUBLICATION DATE	(43): 19840117
PUBLICATION DATE	(45):
APPLICATION NUMBER	(21): 57118805
APPLICATION DATE	(22): 19820707
ADDITION TO	(61):
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51):
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52): C04B 31/34; C04B 13/00
PRIORITY COUNTRY	(33):
PRIORITY NUMBER	(31):
PRIORITY DATE	(32):
INVENTOR	(72): GENMA; TSUNEO, ET AL.
APPLICANT	(71): KURARAY CO. LTD.
TITLE	(54): FIBER-REINFORCED CEMENT MORTAR AND CONCRETE COMPOSITIONS
FOREIGN TITLE	[54A]: SEN'I HOKYO SEMENTO MORUTARU OYOBI KONKURI-TO SOSEIBUTSU

1. Title of the Invention

Fiber-Reinforced Cement Mortar and Concrete Compositions

2. Claim(s)

Polyvinyl alcohol fiber-reinforced cement mortar and concrete compositions characterized by having fiber mechanical properties, i.e., a single fiber strength of 60 kg/mm^2 or more, a Young's modulus of $1.5 \cdot 10^4 \text{ kg/mm}^2$ or higher, and a shrinkage rate in 100°C boiling water of 3% or less, and containing 0.2 to 4 wt.% cut polyvinyl alcohol fibers (based on the total charged solid content) having an AR value of 30 to 150 and a monofilament fineness of 100 to 1,000 denier.

3. Detailed Specifications

The present invention relates to a fiber-reinforced cement mortar or concrete comprised by containing polyvinyl alcohol (abbreviated "PVA") fibers in cement mortar and concrete. Cement mortar and concrete have various features, e.g., durability and fireproofness, and high moldability and compressive strength thereof. However, they have drawbacks when they are used in structures because they are brittle materials and the folding resistance and tensile resistance are poor. They have other drawbacks from the standpoint of safety and management, such as external damage caused by water leakage and peeling, from cracking occurring due to swelling and contraction of the matrix, and structures collapse into a destroyed state. Yet another problem is the heaviness itself.

* Number in margin indicates pagination in the foreign text.

The usual method for improving these drawbacks is to reinforce the cement mortar and concrete with rebar. However, it cannot be said that this is sufficient from the materials, members, work, usage, and economic standpoint. By using steel fibers and alkali-resistant glass fibers in concrete and mortar in recent years, steel fiber-reinforced concrete or mortar, alkali-resistant glass fiber concrete or mortar are put to practical use by improving the drawbacks of concrete or mortar.

Even though steel fibers have features, such as high strength and Young's modulus per cross section and good adhesiveness to cement, there are drawbacks, e.g., a reduction in the strength due to rusting, a 378 reduction in reinforcing property due to a decrease in the bond strength.

Spoiling of the appearance of the surface is brought about by rust. Steel fibers have more drawbacks in order to increase the vol.% to manifest the effects of their high specific gravity, e.g., the addition rate per weight is enormous, the fibers themselves are heavy and the economics are poor. In addition, there are problems from the standpoint of production and cost, such as a profiled cross section, and a hook or dogbone shape lengthwise. Meanwhile, there are also problems, e.g., a dispenser for improving the dispersibility is required from the standpoint of working, handling with the bare hands is impossible from the standpoint of safety, and mixing and kneading take time. As a result, productivity is reduced.

A problem remains with the alkaline durability of the alkali-resistant glass fibers even though they are alkali-resistant glass fibers, so they could not be utilized as durable structure members. Even if chopped strands of alkali-resistant glass fibers are blended with or added to concrete

and mortar, basically, the fibers break, decreasing the fiber length and spoiling the surface, and sufficient reinforcing effects cannot be manifested. Therefore, this cannot help but occur in dry blow molding, etc., and problems also remain from the standpoint of handleability and workability.

And fiber-reinforced concrete and mortar using organic synthetic fibers were also studied. Among these fibers, there are polyolefin-based polyethylene and polypropylene fibers, vinyl-based polyvinylidene chloride, polyvinyl chloride, polyvinyl alcohol and polyacrylonitrile fibers, various polyamide-based nylon fibers typified by 6 and 6,6-nylon fibers, aramides-based Kevlar fibers, and various other polyester-based and polycarbonate-based organic synthetic fibers. However, in addition to polyolefin- and PVA-based fibers, vinyl-, polyamide- and polyester-based fibers have little reinforcing effects because they are hydrophobic, their adhesion to a cement matrix becomes poor, and the fibers draw out of the matrix when they are broken. In order to prevent the fibers from being drawn out, ways are being contrived to form projections and nodes lengthwise so that the fiber cross section is profiled and the fibers do not slip through the matrix. For example, the fibers are prevented from slipping through the matrix by forming bumps at both ends thereof according to Tokko No. 49-37407 or by forming projections on the peripheral surface of the fibers, as shown in Tokkai Nos. 55-67559 and 85457. Detailed research is also reported in "Seisan Kenkyu" 31:4, pg. 23 (April 1979). But since the adhesiveness of the polyethylene fibers used here to the matrix is poor, the strength is maintained after cracking by forming projections

on the surface. On the other hand, there is a conflicting drawback because the strength of the fibers decreases when cracking develops as the rate at which the fibers are added increases. Otherwise, the fibers must be improved from the standpoint of workability and economics.

The alkali resistance of polyester-based organic synthetic fibers is weak, so they cannot be used in durable members, such as concrete and mortar.

The properties of a cement mortar using PVA fibers is reported in "Cement Science and Concrete Technology" pg. 2 (May 1966). It is reported here that the fibers must be dispersed by using a surfactant, the difference between the strength at the time of overall breakage and the postcrack strength should be 25 or 100 denier, and the greater the fineness, the higher the bending strength, the greater the rate at which the fibers are added, the lower the strength, etc.

As a result of painstaking research to improve the drawbacks of fiber-reinforced concrete using steel fibers, alkali-resistant glass fibers and organic synthetic fibers the inventors of the present invention achieved the present invention by using PVA fibers, which are organic synthetic fibers.

The purport of the present invention comprises PVA fiber-reinforced cement mortar and concrete compositions having basic fiber mechanical properties, i.e., a single fiber strength of 60 kg/mm² or more and a Young's modulus of 1.5×10^4 kg/mm² or higher, having shape stability, i.e., a shrinkage rate in 100°C boiling water of 8% or less. The monofilament fineness of 100 to 1,000 denier. 0.2 to 4 wt.% cut PVA fibers (based on the total

charged solid content), which are PVA fibers having a cut length with an AR value (generally called the "aspect ratio", which is a value equal to the fiber diameter subtracted from the fiber length thereof) of 30 to 150 are contained.

First of all, PVA fibers consist of highly hydrophobic water- 379
soluble polymeric substance having an -OH group on a side chain, which is called polyvinyl alcohol, by subjecting polyvinyl acetate to saponification. Highly crystalline PVA fibers may be obtained by spinning, drawing, and heat-treating this substance. Said fiber is water soluble and highly hydrophilic, but in order to manifest fiber's performance, its water insolubility is featured upon performing high drawing and high heat treatment or by obtaining shape stability thereof by acetalization or a crosslinking treatment so that it becomes insoluble in water. The shrinkage rate in 100°C boiling water of 8% or less described in the present invention is on a scale exhibiting the shape stability of the PVA fibers.

It is a mandatory condition to regulate the swellability at this temperature, that is, the shape stability under extremely strict conditions to bring the moisture content to 20% after a centrifugal dewatering at 3,000 rpm or less without dissolving the fiber in 100°C hot water. The fact that there is no reinforcing property since there is no difference in the strength when the fibers are completely broken and when cracking develops at 500 denier and the fact that the bending strength decreases if the amount of fiber added increases are reported in the previously described "Cement Science and Concrete Technology" pg. 2 (May 1966). In the first place, the fibers slip easily through the matrix because the added PVA fibers

swell and contract when they bend and break, and in the second place, there are many drawbacks because the PVA fibers are present in the molded article as if a cavity is formed therein and no reinforcing effect occurs. As the fineness of the monofilament increases by 100 to 1,000 denier, the amount of swelling and contraction of the fibers increase axially and radially, so the fixability of the PVA fibers to the cement matrix tends to worsen. That is, although the reason the shape stability of the fibers does not deteriorate is unknown, it is essential to maintain the shrinkage rate in 100°C boiling water at 8% or less. Obtaining such PVA fibers can be accomplished by subjecting the fibers to a sufficient shrinkage treatment at a low temperature in the heat treatment step, or heat treating cut fibers in 100 to 250°C hot blown air. This can be further accomplished by a high drawing treatment, acetalization, or a crosslinking agent treatment using titanium or the like. The PVA fibers present in the cement mortar or concrete had no dimensional stability and it was possible to maintain a state where the PVA fibers were firmly bonded to the cement matrix by keeping good shape stability. Furthermore, PVA fibers have compatibility with the original hydrophilic -OH group and with the cement matrix constituent(s). Accordingly, what differs from the polyolefin-based polyethylene and polypropylene, vinyl-based polyvinyl chloride and polyvinylidene chloride, polyamide-based 6 and 6,6-nylon, and polyester-based hydrophobic organic synthetic fibers is that the bondability of the PVA fibers to the cement matrix is high and modifying the fiber shape is unnecessary because projections are formed on the surface of the fibers without making a profile cross section. Improving the

fixability, forming projections and nodes on the surface, and making a profile cross section is, although useful for increasing the fixability thereof, insignificant in view of the productivity, mechanical properties of the fibers and economics.

The strength and Young's modulus of a single filament that is necessarily 60 kg/mm^2 or higher and $1.5 \times 10^3 \text{ kg/mm}^2$ or higher, respectively, will be explained next, and so will the tensile strength and bending strength of a composite material according to the composite rule and fiber spacing principle. First of all, according to the composite rule, the fiber must be useful in improving the postcrack strength in order to improve the bending strength of a composite material. Manifesting that effect is connected to the strength of the fibers, so the higher the strength of the fibers the more improved the reinforcing property is. Therefore, it is necessary that the strength of a single filament be 60 kg/mm^2 . If it is less than 60 kg/mm^2 , the postcrack reinforcing property decreases. The higher above $1.5 \times 10^3 \text{ kg/mm}^2$ the Young's modulus is, the better it is. But if it is less than $1.5 \times 10^3 \text{ kg/mm}^2$, the cracking resistance decreases, which is not preferable.

According to fiber spacing principle, propagation of cracking is inhibited ['inhibited' is misspelled in source] better by including numerous fine fibers, but it is extremely difficult to evenly disperse fibers with a fine fineness in a thick slurry, such as cement mortar or concrete. A range of 100 to 1,000 denier is ideal from the standpoint of uniform dispersion and inclusion. If the fineness is greater than 1,000 denier, the effect from adding the fibers is not helpful for preventing propagation.

of cracking because the number of fibers added is curtailed. If it is less than 100 denier, a uniform dispersion is not obtained. If the cut length is shortened so as to obtain a uniform dispersion, no 380 reinforcing effect is obtained.

One reason that the resulting fineness of the single filament is 100 to 1,000 denier and it is cut so that the AR value is 30 to 150 is because a non-dispersed state, such as a fiber ball, does not develop even when said PVA fibers are added during dry mixing of the cement mortar and concrete or to the slurry after adding water and mixed in any sequence or method. The highest AR value of a steel fiber is about 60. However, when the AR value of PVA fibers reaches 150, a benefit was able to be discovered from the standpoint of working. A more ideal AR value is 60 to 120. Of course, PVA fibers are safe because it is not necessary to pay attention to handling and individual safety because they do not pierce a body like steel fibers do. It also is possible to utilize a disperser for steel fibers. Furthermore, a conventional batcher plant or concrete mixer car can be used, as in the past.

The rate at which the PVA fibers are added differs depending on the member and the method being used. This will be explained in items 1) to 3) next.

1) For the purpose of preventing cement mortar from cracking, assuming that the sand/cement ratio is 1 to 3 and the water/cement ratio is about 0.4 to 0.8, 0.2 to 0.5% of PVA fibers is satisfactory, based on the total charged solid content.

2) Assuming that a crack strength is obtained when the cement mortar is used as a member for constructing buildings, and a high postcrack strength and toughness are obtained, 0.2 to 4 wt.% of PVA fibers is required, based on the total charged solid content. 1 to 2 wt.% is ideal. If it is less than 0.2 wt.%, the reinforcing property of the added PVA fibers is not manifested, and if it is greater than 4 wt.%, the dispersibility of the fibers deteriorates, the flow value decreases, and no workability is obtained.

The composition obtained as such exhibited an increase in the postcrack folding resistance at the bending strength thereof, a large postcrack high-load strain, a several ten-fold toughness over the plane, and abundant toughness. The crack strength also improves.

Thus, PVA fibers can be utilized in a high energy-absorbing member and in an earthquake-proof member for keeping shape-retention during earthquakes.

3) The larger the AR value of the fibers, the better it is when a large coarse aggregate is utilized as a concrete member. 0.5 to 4 wt.% of PVA fibers with respect to the total charged solid content are desirably contained. The reason for this is the same as the one described in item 2).

An increase in the magnitude of the postcrack maximum load strain that is connected to improving toughness has the ability to improve the bending strength and absorb high energy. For example, the PVA fibers can be utilized in members used in civil engineering, such as bridges, pavements for roads, and tunnel linings and slope protection using spray

methods. They can be utilized in pressure-proof members, such as bearing beams and walls, in building members. PVA fibers having features from the standpoint of energy absorption against earthquakes and for roads and bridges with heavy traffic as well as postcrack shape retention and from the standpoint of safety are considered.

From the standpoint of workability, there is no deterioration of the mixability, marked reduction in the slump value, etc. The specific gravity of the PVA fibers decreases to 1.26, so they are easily utilizable as pumpcrete. There are no problems even if they are used as shotcrete for spraying work. No damage or wear of mechanical equipment or instruments occurs as with steel fibers, and the handleability can be treated as with conventional concrete or mortar.

The compressive strength does not decrease just because an organic polymeric substance is contained; this is substantially the same as when no PVA fibers are added.

The use of PVA fibers as an additive material is explained next.

PVA fibers can be round or elliptical fibers obtained by spinning PVA in a dry or wet method, and then drawing and heat treating them. They can be a fibrous material or a flaky one obtained by cutting the PVA resin into the form of fibers. Or they may be made bulb shaped by flash spinning, etc. The shape of the spinning nozzle can be changed during spinning to get a profile cross section, and unevenness can be formed by a post-processing. Furthermore, these fibers may be heat 321 treated and subjected to acetalization to improve the shape stability by a crosslinking treatment.

The PVA fibers can be mixed and used with alkali-resistant glass fibers, carbon fibers, asbestos pulp, and other organic synthetic fibers, such as polyethylene and nylon fibers.

The cement is a regular hydraulic cement or Portland cement. Ordinary Portland cement, early-strength Portland cement, moderate-heat Portland cement, sulfate-resistant Portland cement, and white Portland cement are used. Mixed cement species can be used without any limitation, e.g., Portland blast-furnace slag cement, silica cement, and fly-ash cement. Alumina cement, expansive cement and ultra high-early-strength Portland cement also can be used.

Sand, crushed sand and crushed stone from rivers, the sea or land are used as fine aggregates. Aggregates having a maximum length of 5 to 100 mm in bridge piers, foundations, thick walls, floor boards, arches, beams, thick plates, and the like are selected as coarse aggregates. Furthermore, lightweight artificial aggregates may be used.

It is also possible to use AE agents, flowability improving agents, water reducing agents, thickeners, water retaining agents, and water repellents as admixtures.

Glauber's salt, gypsum, sodium carbonate, calcium carbonate, triethanolamine, and calcium chloride, which have been used in the past, may also be used as curing accelerators.

Sodium silicate, potassium bichromate, sodium silicofluoride can be used as setting accelerators. For spray methods, crack repair, and the like, it also is possible to use admixtures composed mainly of a powdery setting accelerator, such as sodium carbonate or sodium aluminate.

Ligninsulfonic acid salts and hydroxycarboxylic acids, which are setting retarders, as well as inorganic retarders, such as magnesium silicofluoride and Ritaaru [transliteration], can be used.

From the standpoint of construction, bar arrangement is possible, as in the building of large, indeterminate structures, such as high bridges, which also can be used in sliding methods and preventing cold joints.

With the PVA fiber-reinforced cement mortar or concrete in the present invention, an improvement in bending strength can be planned and members with abundant toughness and 30 to 40 times better than that at the plane are obtained by charging it with 2 wt.% PVA fibers. Furthermore, the performance can be applied not only in the field of civil engineering but also the field of construction from the standpoint of shape retention.

Firstly, in the field of civil engineering, the fiber can be used in concrete road pavements, including ordinary roads and airport runways. In this field, the use of the fiber as a reinforcement is effective in improving the bending strength, shock resistance and wear resistance, and enables omission of steel reinforcements or reduction in the quantity of steel reinforcements, reduction in the thickness of concrete floorings and/or, furthermore, reduction in the term of works and/or in raw material quantity. The fiber can be used in slope protection by spraying. It exhibits an effect on the bending strength merely by spraying these lightly. Since the fibers are hydrophilic, the rebound is also small. Likewise, the fibers can be sprayed inside tunnels and they are soft, elastic, hydrophilic, lightweight, and the like, so there is little splashing of aggregate and fibers. The concrete hardly slumps, which is effective from the standpoint

of yield and safety. The fiber can be used as a concrete member or earthquake-proof member when it is constructed in bridges.

Secondly, the fiber can be used in concrete products, such as mold-shaped sheet piles, hollow cylindrical products, for example pipes, piles and poles, etc.

The fiber can be used in concrete products for roads, such as flat concrete boards for footways, reinforced concrete U shapes, concrete or reinforced concrete L shapes, concrete boundary blocks and reinforced concrete guardrails.

The fiber can be used in pipes and tubes, such as reinforced concrete pipes formed by centrifugal molding, and furthermore, span pipes with sockets, reinforced concrete pipes, rolled reinforced concrete pipes, plain concrete pipes, core-type prestressed concrete pipes, asbestos cement pipes for aqueduct, cable pipes, cable ducts, sewage pipes and products for irrigation and drainage.

The fiber can be used in retaining products, such as reinforced concrete sheet piles and prestressed concrete sheet piles.

The fiber can be used in poles and posts, i.e., centrifugal 332 force prestressed concrete poles, centrifugal force reinforced concrete poles, and centrifugal force reinforced concrete posts. The fiber can be used in products for slabs and beams and it can be used widely in prestressed concrete beams for slab bridges, prestressed concrete beams for girder bridges, prestressed concrete beams for light load slab bridges, and prestressed concrete double T slabs.

Thirdly, the fiber of the invention can be added to cement mortar molding materials to be molded by extrusion, which is a special molding method, so that the bending strength and shock resistance can be improved. PVA fibers can further be added to mortar compositions for spraying or for application to walls for improvement in shock resistance and bending strength and, of course, for cracking prevention.

The fiber can be used as a mortar for plastering. Otherwise, it can be used in expressways, runways, overlays, pavements for pedestrian bridges and bridge floors, and repairing materials thereof as well as footway pavements. The fiber can be used further in forms or molds, and disposable forms. There are sewage pipes, cable pipes, cable ducts, etc.

Further, the fiber can be used in road construction materials, e.g., sound insulating materials, street signs, pavement reinforcements, side ditches, tunnel interior materials and piles. There are materials for construction, e.g., exterior building materials. They can be used in shell structures, curtain walls, exterior panels, molded roofing materials, parapets, spandrels and exterior reliefs. Said fiber can also be used in interior building materials, e.g., wall materials, reliefs, flooring materials, and ceilings. The fiber can be used further in forms or molds, disposable forms, floor boards, girders, foundations for machinery, nuclear reactor housing, liquefied petroleum gas containers, office partitions, and stairway construction materials. The fiber can be used also in thin shell ferroconcrete structures, e.g., ship equipment and boats, buoys, floating piers, gathering places for fish, tetrapods, and the like, wavebreaking blocks, and bank protecting blocks. In the field of agriculture

and the like, the fiber can be used in tanks, silos, seedbeds, fence posts, vases, flower pots, sheet piles for side ditches, etc. Furthermore, it can be used in materials of containers for disposal of waste material, such as radioactive waste material.

The following practical examples and comparative examples are used to explain the present invention.

Practical Example 1 and Comparative Example 1

PVA fibers having a fineness of 500 denier, a strength of 77 kg mm², a Young's modulus of 1.7×10^3 kg/mm² and a shrinkage rate in 100°C boiling water of 6% were obtained by dry spinning PVA having a degree of saponification of 99.9 mole % and a degree of polymerization of 1,705. The fibers thereof were cut into lengths of 6, 12, 20, and 26 mm, added so as to be 1% of the total charged solid content, mixed, kneaded and molded, and the bending strength was measured according to the criteria of JIS R 5201.

Ordinary Portland cement was used for the cement in blending and Toyoura standard sand was used for the sand. The water/cement ratio was 0.4, the sand/cement ratio was 1, and the flow value was measured by using a Hobert mixer for agitation. Then it was poured into a 4×4×16 form, the form was removed after overnight molding, and subjected to water curing for 28 days.

An Instron TT-CM was used for measuring the bending strength. A fiber with a 6 mm cut length and a plane without any fiber added were prepared for comparison. The results are thereof were shown in Table-1.

Table-1

	No.	Cut Length (mm)	AR value	Flow Value (mm)	Crack Strength	Maximum Postcrack Strength	Toughness
Practical Example 1	1	12	50	164	1.04	1.16	18
	2	20	84	160	1.05	1.36	40
	3	26	110	160	1.05	1.62	62
Comparative Example 1	4	6	26	165	1.0	1.0	18
	5	-	plane	163	1.0	1.0	18

There was no difference between the flow rate, which is the criterion for workability, with that of the plane. The Ar values were high and the maximum postcrack strength increased 18 to 62% over the plane with a slight increase in the crack strength in Nos. 1 to 3. It was confirmed that an 18- to 40-fold higher toughness was exhibited. However, although the Ar value of the fiber with the 6 mm cut length of No. 4 of Comparative Example 1 was low and the dispersibility was good, there was no difference to the plane in bending strength of the fiber where the toughness was slightly higher.

Practical Example 2 and Comparative Example 2

383

The PVA fibers manufactured in Practical Example 1 were cut to lengths of 20 mm (AR value: 84), said fibers were added at addition rates of 0.1, 1.5, 2, 4, and 6% with respect to the total charged solid content. Otherwise, the mixability, flow value, bending strength and toughness were evaluated in completely the same blending method in Practical Example 1. The results thereof were shown in Table-2.

Table-2

	No.	Addition Rate %	Dispersibility of Fibers in Mortar	Flow Value (mm)	Crack Strength	Maximum Postcrack Strength	Toughness
Practical Example 2	2	1	○	160	1.05	1.05	1.1
	6	1.5	○	155	1.05	1.1	1.1
	7	2	○	140	1.06	1.5	1.1
	8	4	○	125	1.07	1.5	1.1
Comparative Example 1	9	0.1	○	163	1.0	1.0	1.1
	10	6	×	105	Dispersion is poor, cannot be molded		
	5	plane	○	163	1.0	1.0	1.1

The dispersibility was measured by observation with the unaided eye. In sample No. 10 in which the addition rate of fiber was high, a fiber ball was formed and could not be molded. Otherwise, there was a surge in the toughness, and a 2.8-fold increase in the maximum postcrack strength by changing the fiber addition rate. There was no effect thereof in sample No. 9 having a low addition rate and it was the same as the plane. Practical Example 3 and Comparative Example 3

Concrete containing 1% of the PVA fibers manufactured in Practical Example 1 cut to a length of 26 mm (AR value: 110) with respect to the total charged solid content was manufactured. The target slump value was 18 cm serving as the base value by selecting 15 to 20 mm crushed stone as the coarse aggregate. The target air volume was 5%, the water-cement ratio was 0.6, and the fine aggregate proportion was 0.7. The unit water volume was 207 kg, the unit cement quantity was 345 kg, 1,107 kg of fine aggregate was used, this was stirred in a tilting mixer without using an admixture, poured into a 10×10×40 form, and evaluated according to the criteria of JIS A 1132. The bending strength was measured according to the criteria of JIS A 1106, the compressive strength was measured according

to the criteria of JIS A 1114 after the mold was released the next day and water-cured for 28 days at 20°C by using a Shimadzu Model RH-200 universal testing machine. The results thereof were shown in Table-3.

Table-3

	No.	Slump (cm)	Air Volume (%)	Crack Strength	Maximum Postcrack Strength	Toughness	Compressive Strength
Practical Example 3	11	13	6.2	1.03	1.28	11	1.0
Comparative Example 3	12	18	5.3	1.0	1.0	1.0	1.0

Microcracks developed due to load at three points in Practical Example 3, but they did not lead to damage, and there was maximum strength while keeping the shape retention. The strength of the fibers decreased while subsequently drawing them, but they did not break easily, and no fragments of concrete flew about.

WEST[Generate Collection](#)[Print](#)**Search Results - Record(s) 1 through 1 of 1 returned.****1. Document ID: JP 59008664 A JP 89023428 B**

L3: Entry 1 of 1

File: DWPI

Jan 17, 1984

DERWENT-ACC-NO: 1984-046674

DERWENT-WEEK: 198408

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Fibre reinforced mortar or concrete compsn. - contg. PVA fibre of specific fibre strength, Young's modulus, etc.

PRIORITY-DATA: 1982JP-0118805 (July 7, 1982), 1982JP-0118803 (July 7, 1982)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 59008664 A	January 17, 1984		007	
JP 89023428 B	May 2, 1989		000	

INT-CL (IPC): C04B 13/00; C04B 16/06; C04B 31/34

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Sequences	Attachments
Draw Desc	Image								

[FIND](#)[Generate Collection](#)[Print](#)**Terms****Documents**

jp-59008664-\$.did.

1

Display Format: [CIT](#)[Change Format](#)[Previous Page](#)[Next Page](#)

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-8664

⑪ Int. Cl.³
C 04 B 31/34
13/00

識別記号 庁内整理番号
6977-4G
6542-4G

⑬ 公開 昭和59年(1984)1月17日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 繊維補強セメントモルタル及びコンクリート
組成物

⑮ 特 願 昭57-118805

⑯ 出 願 昭57(1982)7月7日

⑰ 発 明 者 玄馬恒夫

岡山市福島2丁目6番31号

⑱ 発 明 者 岡崎正樹

岡山市平井3丁目996-65

⑲ 発 明 者 溝辺昭雄

岡山市福島2-6-19

⑳ 出 願 人 株式会社クラレ

倉敷市酒津1621番地

㉑ 代 理 人 弁理士 本多堅

PTO 2003-3168

S.T.I.C. Translations Branch

明 細 書

1. 発明の名称

繊維補強セメントモルタル及びコンクリート組成物

2. 特許請求の範囲

単繊維強度が 60 Kg/mm^2 以上、かつそのヤング率が $1.5 \times 10^3 \text{ Kg/mm}^2$ 以上で、 100°C の煮沸水中での収縮率が 8% 以下の繊維物性を持ち、モノフィブメントの繊維度が 100 から 1000 デニールで、AR 値が 30 ~ 150 に切断されたポリビニルアルコール繊維を仕込全固型分中に 0.2 ~ 4 重量% 含むことを特徴とするポリビニルアルコール繊維補強セメントモルタル及びコンクリート組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明はセメントモルタル及びコンクリート中にポリビニルアルコール (PVA と略記) 繊維を混入してなる繊維補強セメントモルタル及びコンクリートに関するものである。セメントモルタル及びコンクリートは耐久性、耐火性があり、その成型性と成型物の圧縮強度の大きいこと等種々の特

徴がある。しかし構造物として用いる場合脆性物であること、耐折性、耐引張性が悪いという欠点を有している。更にその歪が小さくすぐにひび割れが入りその後破壊に至ること、耐衝撃性に欠けること、更にマトリックスの膨張収縮によつてひび割れが発生し構造物が破壊状態に陥つたり、水洩れ、剥落欠落による外観損傷等安全上、管理上の欠点を有している。更につけ加えるならば自重が大きいことも問題点の一つである。

これらの改善策としては鉄筋で補強することがなされているのが常法である。しかしこれとしても材料部材、施工、使用、経費性の面から十分とは言えず、コンクリート及びモルタルに関し近年鋼繊維を用いたり、耐アルカリガラス繊維を用いることによつて鋼繊維補強コンクリート又はモルタル、耐アルカリガラス繊維コンクリート又はモルタルが、コンクリート及びモルタルの欠点を改善することで実用化がすすめられている。

鋼繊維は断面積当りの強度及びヤング率が高く、セメントとの接着性がよい等の特徴はあるものの、

(1)

(2)

欠点としては発錆による強度低下、接着力の低下から補強性の低下を招来する。又錆による表面外観の損傷をきたす。更に高比重であるため効果を発揮するための体積%を添加するためには重量当りの添加率は膨大なものとなり、自重が大きくなり経済性に欠ける点をもっている。更につけ加えるならば鋼繊維を生産する上でも断面を異形化したり長さ方向にはフック型やドッグボーン型にするとか生産面、コスト面でも問題がある。一方施工の面からは分散性向上のためのディスペンサーが必要であるとか、安全性から素手でのハンドリングができないとか、混練時に時間がかかり生産性が低下する等問題もある。

次に耐アルカリガラス繊維は耐アルカリガラス繊維と言えどもそのアルカリ耐久性に問題が残り、未だ耐力構造部材として利用できるまでに至っていない。更に基本的なこととして、コンクリート及びモルタルに耐アルカリガラス繊維のチョップドストランドを配合添加してもコンクリートミキサー、又はモルタルミキサーで攪拌することによ

(13)

な工夫をしている。一例を示すと特公昭49-37407の両端にコブをつけるとか、特開昭55-67559、85457に示されるように繊維周面に突起をつけることによつてマトリックスからの引き抜けを防止しようとしたものである。成型物に関して「生産研究」31巻4号23頁(1979.4月号)に詳細な研究報告もなされているがここで用いられているポリエチレン繊維はマトリックスとの接着性が悪いために表面に突起をつくることでひび割発生後の強度を保持しようというものである。反面ひび割時の強度は繊維の添加率が増加するにつれ減少するという矛盾した欠点を有している。その他施工性の面経済性の面から改良されねばならない。

又ポリエステル系の有機合成繊維は耐アルカリ性が弱く、コンクリート及びモルタル等の耐久部材に使用することはできない。

PVA繊維については「セメントコンクリート」(1966.5月号2頁)にPVA繊維を用いたセメントモルタルの性質が報告されている。この報告に

(14)

り、繊維は折損され繊維長は短くなり、表面は損傷をうけ十分な補強効果を発揮することはできない。そのため乾式の吹付け成型等に依らざるを得なくなり取扱性、施工性の面からも問題を残している。

さて有機合成繊維を用いる繊維補強コンクリート及びモルタルも検討されている。中でもポリオレフィン系のポリエチレン、ポリプロピレン、ビニル系のポリ塩化ビニリデン、又はポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリアミド系としては6及び6,6ナイロンを代表とする各種ナイロン、アラミド系としてはケブラー、その他ポリエステル系、ポリカーボネート系の種々の有機合成繊維がある。しかしポレオレフィン系、PVA系以外のビニル系、ポリアミド系、ポリエステル系の繊維は疎水性でセメントマトリックスとの接着は悪く、破断時に繊維がマトリックスから引き抜けるために補強効果は少い。引抜け防止をするために繊維の断面を異形化したり長さ方向に突起や節をつけて引き抜けにくいよう

(15)

は、界面活性剤を用いて繊維を分散させねばならないこと、完全破断時の強度とひび割発生後の強度の差は25,100デニールがよいこと、曲げ強度は繊維が大きい方が高くなり、繊維の添加率が多い方が強度は低下するなどの報告がある。

本発明者らは有機合成繊維であるPVA繊維を用いることにより鋼繊維、耐アルカリガラス繊維及び有機合成繊維での繊維補強コンクリートの欠点を改良すべく鋭意研究の結果本発明に到つた。

本発明の主旨は単繊維強度が 60 kg/mm^2 以上、ヤング率が $1.5 \times 10^4 \text{ kg/mm}^2$ 以上の基本的繊維物性を有し、かつ100℃の煮沸水中での収縮率が8%以下という形態安定性を有するものである。又該単繊維の繊維度が100から1000デニールであり、かつそのAR値(一般にアスペクト比と言われ、繊維の長さをその繊維の直径で除した値である。)が30~150の切断長を有するPVA繊維で、仕込全固型分中0.2~4重量%含まれるPVA繊維補強コンクリート及びセメントモルタル組成物からなるものである。

(16)

それらについて更に詳細に説明する。

まずPVA繊維はポリ酢酸ビニルをケン化することによりポリビニルアルコールという側鎖に-OH基を有する親水性の高い水溶性の高分子物である。これを紡糸、延伸、熱処理することにより高結晶性のPVA繊維を得ることが出来る。該繊維は親水性が高く水溶性であるが、繊維性能を発揮するためには水に不溶性となるように高延伸、高熱処理を行つたり、又はアセタール化、又は架橋処理によりその形態の安定性を得て水不溶性を特徴づけている。本発明に述べている100℃の煮沸水中の収縮率が8%以下であるということは、PVA繊維の形態安定性を示す尺度で、100℃の熱水では溶解せず、この温度での膨潤性即ち3000rpmで遠心脱水後の含水率が20%以下という極めて厳しい条件下の形態安定性を規定することが必須条件である。先に述べた「セメントコンクリート」

(1966.5月号2頁)には500デニールでは完全破断時とひび割発生時の強度の差のないことから補強性がないこと、及び繊維の添加量が増加する

(7)

寸法変化がなく、よい形態安定性を保つことによりセメントマトリックスとPVA繊維がしつかりと結合した状態を保持することが可能となつた。更にPVA繊維は本来もっている親水性の-OH基とマトリックスのセメント成分と調和性を有している。それ故にポリオレフィン系のポリエチレン、ポリプロピレン、ビニル系のポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド系の6及び6、6ナイロン、ポリエステル系の疎水性有機合成繊維と異なり、PVA繊維は繊維表面に突起をつけたり異形断面としたりせずともセメントマトリックスとの結合性は高く、繊維形態の変更は不要である。固着性を高めんとして表面に突起をつけたり節をつけたり異形断面とすることはその固着性を高めるためには有用であるが、生産性、繊維物性、経済性からみて無意味である。

次に単繊維の強度及びヤング率が各々 60 Kg/mm^2 以上、 $1.5 \times 10^3 \text{ Kg/mm}^2$ 以上必要であることは、複合材料の引張り及び曲げ強度が複合則及び繊維間隔説で説明することができる。まず複合則から

(9)

と曲げ強度が低下することを述べている。これは前者において曲げ破断時添加したPVA繊維が膨張収縮することによりマトリックスから容易に引き抜けてしまつてゐることであり、後者は成型物中にPVA繊維があたかも空洞をつくつて存在していることになつており補強効果は出ず、欠点が多くなつたにすぎないのである。モノフィラメントの繊維が100~1000デニールと大きくなるに従い繊維軸方向及び半径方向の膨張、収縮の量が大きくなることからセメントマトリックスとPVA繊維の固着性は悪化する方向である。即ち繊維の形態安定性を悪くさせないためには理由は判らないが100℃煮沸水中の収縮率を8%以下に保つことが必須条件である。該るPVA繊維を得るためには、熱処理工程で低温で繊維に十分な収縮処理をするとか、切断した繊維を熱風空気中で100~250℃で熱処理することで達成することができる。更に高延伸処理、アセタール化、チタン酸等架橋剤処理によつても達成することができる。セメントモルタル及びコンクリート中に存在するPVA繊維は

(10)

複合材料の曲げ強度を向上させるにはクラック発生後の強度向上に役立たねばならず、その効果を発揮するのは繊維の強度であるから繊維の強度は高ければ高い程その補強性の向上につながる。又繊維のヤング率も高い方が複合材料のひび割抵抗性を大きくすることにつながる。そのために単繊維強度は 60 Kg/mm^2 以上が必要で、 60 Kg/mm^2 より小ではひび割後の補強性が少くなる。又ヤング率は $1.5 \times 10^3 \text{ Kg/mm}^2$ 以上高ければ高い程よいが、 $1.5 \times 10^3 \text{ Kg/mm}^2$ より小ではひび割抵抗性が低下し好ましくない。

繊維間隔説から言えば細い繊維が多本数混入された方がひび割伝播を阻止するが、セメントモルタル及びコンクリートのような濃厚スラリーに細繊維の繊維を均一分散させることは大変困難で、100~1000デニールの範囲が均一分散、混入の面から好適である。1000デニールより大となるとその添加効果は添加繊維本数が減少しひび割伝播防止に役立たなくなる。又100デニールより小では均一な分散が得られず、均一な分散を得ようと

(11)

切断長を短かくすると補強効果が得られないことになる。

このようにして単繊維の強度を100~1000デニールでかつAR値が30~150になるように切断する理由の1つは、セメントモルタル及びコンクリートの空練り状態の中へ又は水添加後のスラリーの中へ該PVA繊維をあらゆる順序、方法で添加混合されてもファイバーボール等の未分散状態が発生しないためである。鋼繊維ではAR値は60程度が最高とされているが、PVA繊維ではAR値が150までとれるところに施工面での利点を見い出すことができた。AR値は60~120がより好適である。当然のことながらPVA繊維は鋼繊維が体に突き刺つたりするようなハンドリング上各別安全上注意をする必要もなく安全である。又鋼繊維の分散機を利用することも可能であり、更に従来からのパツチャープラント及びコンクリートミキサー車も従来通り利用できることは当然のことである。

00

靱性にとんだ性質を示した。又ひび割発生時の強度も若干向上する。

これらから高エネルギー吸収部材として利用することができ、地震の際の保型性を含め耐震部材として利用することが可能である。

3) コンクリート部材として粗骨材の大きなものを利用する場合、繊維のAR値の大きいもの程よく、PVA繊維の仕込全固型分中に0.5~4重量%含まれるのが望ましい。この理由は2)で述べたと同じである。

ひび割発生後の最高荷重時の歪の大きさの増加がタフネスを向上させ靱性の向上につながることは曲げ強度の向上と高エネルギー吸収能があることとなり、例えば橋梁、道路舗装、吹付け工法によるトンネルライニング、法面保護等の土木部材に利用でき、建築部材としては梁、壁などの耐力部材に利用することができる。又地震や重交通道路、重交通橋梁に対するエネルギー吸収とひび割発生後の保型性という面から安全性の点から特徴のあるものと考えられる。

03

次にPVA繊維の添加率であるが、添加率は使用部材、使用方法によつて異なるので、次の1)~3)で説明する。

1) セメントモルタルのひび割れ防止を目的とするならば砂/セメント比が1~3、水/セメント比が0.4~0.8程度ならばPVA繊維は全仕込全固型分中に0.2~0.5%で満足される。

2) セメントモルタルを建築構造部材として利用する時ひび割発生強度及びひび割後の最高破壊強度、高タフネス性を得ようとするならば仕込全固型分中に0.2~4重量%が必要である。望ましくは1~2重量%が好適である。0.2重量%より小では添加したPVA繊維の補強性は発揮されず、4重量%より大ではモルタル中で繊維の分散性が悪化し、かつフロー値が低下し施工性が得られない。

このようにして得た組成物はその曲げ強度においてひび割発生後の耐折力の増加を示し、ひび割発生後の最高荷重時の歪は大きな値を示し、ブレンに比べそのタフネスは数十倍という値を示し、

02

施工性の点からみて混合性の悪化、著しいスランプの低下などではなく、PVA繊維の比重1.26と小さく、ポンプクリートとしても容易に使用可能であり、吹付け加工用としてショットクリートとして用いても問題はない。鋼繊維のように機械設備及び器具の損傷や摩耗もなくハンドリング性も従来のコンクリート及びモルタルとして同様に扱うことができる。

圧縮強度は有機高分子物が入るからと言つて低下することではなく、ほぼPVA繊維を添加しないものと同じである。

次に配合材料として用いられるものの説明をする。

PVA繊維は通常のPVAを乾式、又は湿式で紡糸して延伸熱処理して得た円型又は楕円型の繊維でよい。又PVA樹脂から繊維状に切り出すことによつて得た繊維状物又はフレーク状のもでもよい。又フラッシュ紡糸などでパルプ状になっているものでもよい。紡糸時ノズルの形を変え異形断面としたものでもよいし、後加工によつて凹

04

凸をつけたものでもよい。更にこれらは熱処理をしてもよいし、アセタール化をしたり、架橋処理によつて形態安定性を向上したのもよい。

PVA繊維は単独又は銅繊維、耐アルカリガラス繊維、カーボン繊維、アスベストパルプ、及びポリエチレン、ナイロン等の他の有機合成繊維とも混合使用することもできる。

セメントは通常の水硬性セメントで通常のポルトランドセメントで普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、中熱ポルトランドセメント、耐硫酸塩ポルトランドセメント、白色ポルトランドセメントが用いられる。混合セメントも限定するものでなく、高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメント、も利用でき、その他アルミナセメント、膨張セメント、超早強セメントも用いることができる。

骨材としては細骨材とし、川海陸の各砂、砕石粉が用いられる。粗骨材としては橋脚及び基礎、厚い壁、床板、アーチ、梁、厚い板、柱、等に最大長さ100mmのものが選ばれる。又人工軽量

09

本発明によるPVA繊維補強セメントモルタル及びコンクリートは曲げ強度の向上を図ることが出来、そのタフネスはプレーンに比べPVA繊維2重量%仕込みで30~40倍と一性に富んだ部材を提出することにある。更にこの性能は形態保持性の面から土木分野をはじめ建築分野に応用することができる。

第1の土木分野への応用面では一般道路及び飛行場滑走路を含めコンクリート道路舗装である。この分野は繊維補強による曲げ強度向上を目的とし、鉄筋量の減少が可能となり、かつコンクリート版の厚さも減少することができ、工期の短縮、原材料費の節減等に有効である。更に、吹付工法としては法面保護が有効で、薄く吹きつけるだけでその曲げ強度の効果を示し、繊維が親水性であるからリバウンドも少い。同様にトンネル内の吹付け施工も可能で繊維が柔軟なことで、弾性があること、親水性、軽い等から骨材及び繊維のハネ返りも少く、コンクリートの落下も少く収率安全面で有効である。又橋梁へ施工する時のコンクリー

10

骨材を使用することもできる。

混和剤としてA E剤、流動化剤、減水剤、増粘剤、保水剤、撥水剤も混合利用することも可能である。

硬化促進剤として従来から使われている芒硝、石こう、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、トリエタノールアミン、及び塩化カルシウムも併用することができる。

急結剤としてケイ酸ソーダ、重クロム酸カリウム、ケイフツ化ソーダを用いることができ、吹付工法及び割補修等に炭酸ソーダ、アルミン酸ソーダ、のような粉末急結剤を主成分とする混和剤を用いることも可能である。

凝結遅延剤であるリグニンスルホン酸塩系、オキシカルボン酸系、又は無機系のケイフツ化マグネシウム、リタール等を用いることができる。

施工の面から高架橋等の大型不特定構造物への施工のような分割打設が可能であり、コールドジョイントの防止をしたり、スライディング工法に用いることができる。

09

ト部材としても耐震部材として利用することができる。

第2にコンクリート製品としては型枠成型による矢板、中空円筒形製品のパイプ、パイル、ボール等にも用いることができる。

道路用コンクリート製品としては歩道用コンクリート平板、鉄筋コンクリートU形、コンクリート及び鉄筋コンクリートL形、コンクリート境界ブロック、鉄筋ガードレールに用いることができる。

管類には通心成型による通心力鉄筋コンクリート管があり、その他ソケット付スパンパイプ、鉄筋コンクリート管、ロール転圧鉄筋コンクリート管、無筋コンクリート管、コアー式プレストレストコンクリート管、水道用石綿セメント管があり、その他下水道、及び灌漑排水用製品にも用いることができる。

土止め製品としては鉄筋コンクリート矢板、プレストレストコンクリート矢板に用いることができる。

09

ボール及び杭では遠心力プレストレストコンクリートボール及び遠心力鉄筋コンクリートボール及び遠心力鉄筋コンクリート杭に用いることもできる。スラブおよびけた用製品にも用いることができ、スラブ橋用プレストレストコンクリート橋げた、けた橋用プレストレストコンクリート橋げた、軽荷重スラブ橋用プレストレストコンクリート橋げた、プレストレストコンクリートダブルTスラブにと広範囲に応用することができる。

第3に特殊成型としてはセメントモルタルの押出し成型材料に添加して利用することもでき、曲げ強度、衝撃強度を向上することができる。又吹付けモルタル及び壁塗りモルタルとしてPVA繊維を添加するとによりひび割れ防止は当然のことながら耐衝撃性、耐折強度の向上に用いることができる。

又左官用モルタルとして利用することもできる。その他高速道路、滑走路、オーバレイ、歩道橋の舗装、橋床の舗装、それらの補修材又は歩道用板等に利用できる。又成型型枠として用いる型枠、

04

ことができる。その他材料の使用に関しては限定されるものではない。

次に実施例及び比較例で説明する。

実施例1と比較例1

重合度1705、ケン化度99.9モル%のPVAを用いて乾式紡糸することにより繊維500デニール、強度77 kg/mm²ヤング率1.7 × 10⁵ kg/mm²、かつ100℃の煮沸水中の収縮率が6%のPVA繊維を得た。その繊維を4、12、20、26mmに切断し、仕込み全固型分中の1%となるように添加し、JIBR-5201により混練及び成型を行い曲げ強度を測定した。

配合にセメントは普通ポルトランドセメントを用い砂は基準標準砂を用いた。水/セメント比は0.4とし、砂/セメント比は1とした攪拌はホバートミキサーを用いフロー値を測定し、更に4×4×16の型枠へ打ち込んで一夜成型後脱型して28日水中養生した。

曲げ強度の測定はインストロンTTCMを用いた。比較のためにカット長6mmのもの、及び繊維

04

捨型枠にも利用できる。パイプ類としては下水管、電らん管、ケーブルダクト等がある。又道路部材としては防音材、道路傾斜、舗装補強材、側溝、トンネル内装物、パイル等に利用できる。建築関係部材としては外装材料があり、それらはレール構造物、カーテンウォール外壁パネル、成型瓦等の屋根材、パラペット、スパンドレル、外装レリーフに用いることができる。又内装材料としては壁材、レリーフ、床材、天井材に利用することができる。その他型枠、捨て型枠、床板、はり、機械台基礎、原子炉圧力容器、液化石油ガスの容器、建築物内の間仕切り、階段材料があげられる。海洋又は漁業部材としては船舶用機材、ボート等フェロセメント用セメント材料とすべく強いシェル構造組成物に用いるもの、浮子、浮橋、漁礁、テトラポット等消波ブロック、護岸ブロック、に利用できる。農業畜産関係部材としてはタンク、サイロ、苗床、フェンスポット、鉢、フラワーポット、側溝等の矢板等に利用できる。その他放射性物質等廃棄物処理用の容器等の材料に使用する

04

を添加しないブレーンをつくった。その結果を表-1に示した。

表 - 1

	No	カット長 (mm)	A R値	フロー値 (mm)	ひび割れ発生強度	ひび割れ発生後最高強度	タフネス
実施例1	1	12	5.0	164	1.04	1.18	1.8
	2	20	8.4	160	1.05	1.36	3.0
	3	26	11.0	160	1.05	1.62	4.1
比較例1	4	6	2.6	165	1.0	1.0	5.0
	5	—	ブレーン	163	1.0	1.0	1.0

施行性の目安であるフロー値はブレーンと差はなかった。又AR値の大きいNo1~3まではひび割れ発生強度の若干の増加とひび割れ発生後の最高強度がブレーンに比べ1.8~6.2%にも増加し、タフネスは1.8~4.0倍という大きさを示し韌性の増大したことを認めた。しかし比較例1のNo4の6mmカット長のものはAR値も小さく分散性は良くてもタフネスは若干上っているものの曲げ強度の点からブレーンと差がなかった。

04

実施例2及び比較例2

実施例1で製造したPVA繊維を20mm(A.R値84)に切断し、該繊維の添加率を仕込み固型分中に0.1, 1.5, 2, 4, 6%添加し、他は実施例1とまったく同様の配合方法で混合性、及びフロー値、曲げ強度、タフネスを検討した。その結果を表-2に示した。

表 - 2

	No	添加率 %	モルタル 中での 繊維の 分散性	フロー 値 (mm)	ひび割 発生強 度	ひび割 後最高 強度	タフネス
実施例2	2	1	○	140	1.05	1.36	3.0
	4	1.5	○	155	1.05	2.2	3.7
	7	2	○	140	1.06	2.5	4.0
	8	4	○	125	1.07	2.8	5.7
比較例2	9	0.1	◎	165	1.0	1.0	0.1
	10	6	×	105	分散が悪く成型できず		
	5	プレーン	◎	165	1.0	1.0	0.1

分散性の判定は肉眼観察によった。繊維の添加率の多いNo10ではファイバーボールになり成型

23

表 - 3

	No	スラブ (cm)	空気量 (%)	ひび割 発生時 強度	ひび割 発生後 最高強 度	タフネス	圧縮 強度
実施例3	11	15	4.2	1.05	1.28	2.2	0.98
比較例3	12	18	5.3	1.0	1.0	1.0	1.0

実施例3は3点載荷でマイクロラックが発生しても破断には到らず形態保持をしながら最高強度となった。その後繊維はひき抜けながら強度を減少してきたが容易に破断にはいたらず、コンクリートの破片などが飛散するようなこともなかった。

特許出願人 株式会社 クラレ
代理人 弁理士 本 多 盛

ができなかった。その他繊維添加率を変更することによつてタフネスの急増、ひび割発生後の最高強度も2.8倍まで増加し、ひび割発生強度も増加した。添加率の少ないNo9はその効果がなく、プレーンと同一であつた。

実施例3及び比較例3

実施例1で製造したPVA繊維を用い26mm(A.R値110)に切断したものを仕込み固型分中に1%含有する量を含むコンクリートをつくつた。粗骨材の寸法は15~20mmの砕石を選びベースになるスランプ値を18cm目標とした。又目標空気量を5%とし水/セメント比を0.6、細骨材率を0.7とした。単位水量207kg、単位セメント量345kg、細骨材1107kgとし混和剤は用いず、傾筒式ミキサーにて攪拌し10×10×40の型枠へ流し込みJISA1132によつた。翌日脱型後20℃水中で28日養生後島津万能試験機RH-200型を用い曲げ強度はJISA-1104、圧縮強度はJISA1114によつて測定した。その結果を表-3に示した。

24

25